DAS INDIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

RICHARD E. MEYER
AUS BERLIN.

ACAD. MEDICAL BIBL.

GÖTTINGEN 1868.

DEN HERREN

JOHN UND CHARLES SOUCHAY

VEREHRUNGSVOLL GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die vorliegende Abhandlung soll, ausser den Untersuchungen über das Indium, mit welchen ich mich beschäftigt habe, ein gedrängtes, aber möglichst vollständiges Referat enthalten über Alles, was die Arbeiten der verschiedenen Forscher über dieses Metall und seine Verbindungen bisher ergeben haben. Besondere Rücksicht wurde hierbei auf die Angabe der betreffenden Literatur genommen. Bei der mangelhaften Auskunft, welche die Lehr- und Handbücher bis jetzt über den Gegenstand geben, dürfte eine solche Zusammenstellung vielleicht nicht ganz ohne Nutzen sein.

Die Untersuchung wurde ausgeführt im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen. Es gereicht mir zur Freude, den Leitern desselben, Herrn Geheimen Ober-Medizinalrath Wöhler und Herrn Professor Dr. Fittig, insbesondere aber meinem verehrten Lehrer, Herrn Dr. Hübner, meinen innigen Dank auszusprechen für das meiner Arbeit geschenkte Interesse, sowie für die stets bereite Unterstützung, welche sie mir bei Ausführung derselben zu Theil werden liessen.

Inhalt.

Vorkommen des Indiums 7
Darstellung des Indiums 10
Eigenschaften des Indiums 20
Verbindungen des Indiums 24
Reactionen der Indiumverbindungen 42
Bestimmung und Scheidung des Indiums 47

Vorkommen des Indiums.

Das Indium wurde im Jahre 1863 von Reich und Richter*) in Freiberg bei spectralanalytischer Untersuchung zweier dortiger blendehaltiger Erze entdeckt. Durch das Auftreten einer schön indigblauen, bis dahin unbekannten Linie wurden sie auf die Vermuthung geführt, dass in den Erzen ein neues Element enthalten sei, und es gelang ihnen auch wirklich, ein solches daraus zu isoliren. Sie fanden ein Metall, welches einen äusserst geringen Bestandtheil der in den Erzen enthaltenen Zinkblende**) ausmacht, und welchem sie wegen der characteristischen Eigenschaft, die zu seiner Entdeckung geführt hatte, den Namen „Indium" ertheilten. Seitdem hat sich gezeigt, dass das Indium zuweilen, wenn auch keineswegs gewöhnlich, als spurenweiser Bestandtheil der Zinkblende auftritt, und es ist in Folge dessen in blendehaltigen Erzen, sowie in Producten, welche aus denselben bereitet werden, aufgefunden worden. In andern Zinkerzen und Zinkmineralien, also insbesondere dem Galmei, und dem daraus gewonnenen Zink und Cadmium, hat es bisher noch nicht entdeckt werden können. Ebensowenig kennt man ein Mineral, welches das Indium als wesentlichen Bestandtheil enthielte.

Aber selbst unter den Blenden sind es nur einige von bestimmten Fundorten, welchen eine geringe Beimengung des seltenen Metalles zukommt, während andern ein Indiumgehalt

*) Journ. f. pract. Chemie 89, 441.
**) Ebend. 90, 175.

abgeht. So fand es Kachler*) in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald in Böhmen; Winkler**) in der schwarzen Blende von Breitenbrunn in Sachsen, welche den Namen Christophit führt. — Ein, wie es scheint, ganz anderes Vorkommen des Indiums ist das von Hoppe-Seyler***) entdeckte: derselbe fand kleine Mengen davon in einem Wolfram der Tübinger Sammlung, und ebenso in einem Zinnwalder Wolfram. Beide enthielten etwas Zink, und Hoppe-Seyler vermuthet daher, dass das Indium in einer Beimischung von Blende enthalten sei, wenngleich sich ein Schwefelgehalt nicht nachweisen liess.

In gleicher Weise findet sich das Indium auch in dem aus indiumhaltigen Erzen gewonnenen Zink, und speciell in dem Freiberger. Das in Freiberg gleichzeitig fabricirte Cadmium enthält aber nur sehr wenig davon, da das Indium als Metall nicht so flüchtig ist, dass es mit den ersten Mengen bei der Destillation des rohen Zinks überginge, sondern im Gegentheil, grade im Rückstande bleibt.

Indium wurde ferner von Böttger†) in einem zinkischen Ofenrauche von der Juliushütte bei Goslar aufgefunden. — Streng††) endlich untersuchte verschiedene Harzer Hüttenproducte, und fand Indium in Gemeinschaft mit Thallium in einigen derselben vom Unterharze, die vom Verschmelzen der Rammelsberger Erze herrühren; während er in Oberharzer Hüttenproducten kein Indium nachweisen konnte.

Um einen Begriff zu geben von den ungemein spärlichen Mengen, welche all diese Mineralien und Producte an Indium enthalten, mögen hier folgende Zahlen eine Stelle finden. Es enthält:

Freiberger Zink: . . . . . etwa 0,1% Indium
nach Reich und Richter.
Freiberger Zink: 0,0448%
nach Winkler.

---

*) Journ. f. pr. Ch. 96, 447.
**) Ebend. 102, 273.
***) Ann d. Ch. u. Pharm. 140, 247, und Journ. f. pr. Ch. 100, 381.
†) Journ. f. pr. Ch. 98, 26.
††) Berg- und hüttenmänn. Ztg. 1865. No. 23.

Freiberger Zink: 0,0142%
nach meiner Bestimmung. (Vergl. S. 19.)
Himmelfahrter Zinkblende: weniger als . 0,1%
nach Reich und Richter.
Ofenrauch der Juliushütte: . . . . etwa 0,1%
nach Böttger.
Wolfram: 0,0228%
nach Hoppe-Seyler.
Christophit: 0,0062%
nach Winkler.

Darstellung des Indiums.

Die Darstellung des Indiums ist auf sehr verschiedenen Wegen versucht worden, nicht nur je nach den verschiedenen Materialien, welche man dazu verwandte, sondern auch bei Anwendung derselben Materialien. Je mehr man allmälig von den Eigenschaften des Indiums kennen lernte, um so mehr vervollkommneten sich die Methoden seiner Abscheidung, und es sei hier nur auf einige als Beispiele in Kürze eingegangen.

Was die Gewinnung aus den Erzen und Hüttenproducten Freibergs anbelangt, so stimmen die Entdecker und Winkler in dem Urtheil überein, dass das Zink, wenngleich es einen geringeren Gehalt an Indium besitzt als die Blende, dennoch wegen der einfacheren Verarbeitung der letzteren vorzuziehen sei. Richter*) schied bei einer Darstellung in grösserem Massstabe, nach Winkler's Angaben, zunächst das Indium mit allen durch Zink fällbaren Metallen vom Zinke selbst, indem er dieses in einer, zur völligen Lösung nicht ganz hinreichenden Menge roher Salzsäure bei mässig warmer Temperatur auflöste. Der bleibende metallische Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, und, nach Abscheidung des meisten Bleis durch Schwefelsäure, aus der stark verdünnten sauren Lösung das Indium mit dem Reste des Bleis, mit Cadmium und Spuren von Zink vermittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Durch concentrirte Salzsäure wurden die Sulfide des Indiums, Cadmiums und Zinks gelöst, während das Schwefelblei zurückblieb. Durch Fällen der erhaltenen Auflösung mit überschüssigem Ammon,

*) Compt. rend. 64, 827.

Wiederauflösen des gewaschenen Niederschlages und wiederholtes Fällen wurde schliesslich ein von Zink und Cadmium freies Indiumhydroxyd erhalten.

Winkler*) behandelte die salpetersaure Lösung des bei der Auflösung des Zinks verbliebenen Metallrückstandes, nach der Abscheidung des Bleis als Sulfat, ebenfalls mit Schwefelwasserstoff; aber ohne zu verdünnen, so dass das Indium, statt mit dem Cadmium und dem Reste des Bleis zu fallen, mit Zink und Eisen in Lösung blieb. Zur Trennung von diesen beiden Metallen wandte er die Fällbarkeit des Indiums durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung, und die Abscheidung desselben durch kohlensaures Barium an, während das Eisen, durch schweflige Säure in Oxydulsalz übergeführt, in Lösung blieb. — Später**) übergoss er das metallische Pulver, das bei der Auflösung des Zinks zurückgeblieben, mit concentrirter Schwefelsäure, und überliess es einige Zeit der Einwirkung. Nachdem die starke Wärmeentwicklung vorüber, war die Masse erstarrt. Sie wurde in Thontiegeln zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht und dann mit Wasser gekocht, wobei das schwefelsaure Blei zurückblieb. Im Uebrigen verfuhr er wie früher.

Zur Scheidung vom Eisen benutzte er auch die Fällbarkeit des Indiums durch Schwefelwasserstoff aus verdünnter, völlig neutraler Lösung. Die salzsaure Lösung des Oxydes wird mit ungefähr der äquivalenten Menge Kochsalz auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in viel kaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das saure Filtrat vom Schwefelindium wird von Neuem zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und dies wiederholt, bis schliesslich kein Schwefelindium mehr niederfällt. — Schliesslich giebt Winkler auch einen Weg an zur Darstellung des Indiums im Grossen als Nebenproduct bei der Zinkgewinnung aus Blende.

Weselsky***) schlug zur Abscheidung des Indiums, und insbesondere zur Scheidung vom Eisen, die Anwendung von

---

*) Journ. f. pr. Ch. 94, 4.
**) Ebend. 102, 276.
***) Ebend. 94, 443.

unterschwefligsaurem Natrium vor; nach Winkler*) jedoch ist dieser Weg zur Erreichung des fraglichen Zweckes wenig geeignet. — Schrötter**) räth zur Darstellung des Indiums aus Blende, dieselbe zu rösten, mit Schwefelsäure aufzuschliessen, und dann das Indium aus der Lösung durch partielle Fällung mit Zink gleich frei von den meisten andern Metallen niederzuschlagen.

Böttger***) endlich empfiehlt, bei Gelegenheit der Darstellung des Indiums aus dem Ofenrauche der Juliushütte, dasselbe von den durch Zink gefällten Metallen zu trennen, indem man dieselben mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure kocht, in welcher sich das Indium lösen soll; doch entgeht nach Winkler†), wenigstens bei Verarbeitung von Freiberger Zink nach dieser Methode, der grösste Theil des Indiums dem lösenden Einflusse der Oxalsäure.

Durch die Angaben Böttger's über das Vorkommen des Indiums in einem zinkischen Ofenrauche der Juliushütte bei Goslar veranlasst, suchte ich mir, behufs der Darstellung dieses Metalles, eine Quantität desselben zu verschaffen. Durch die Freundlichkeit des Herrn Betriebsdirector Siegemann daselbst gelangte ich auch in den Besitz des Productes, welches Böttger vorgelegen. Dasselbe ist, wie mir Herr Siegemann mittheilte, dem Schornsteine eines Bleiröstofens entnommen, enthält aber vorwiegend Zink, da der auf der Juliushütte verschmolzene Bleiglanz blendehaltig ist. Zugleich erhielt ich eine Probe des Flugstaubes aus dem Abzugskanale desselben Ofens, welcher bis dahin noch nicht auf Indium untersucht worden war. Beide Materialien zeigten ohne Weiteres im Spectral-Apparate nicht die Indium-Reaction. Aber nachdem sie einer chemischen Behandlung zur Concentrirung des etwaigen Indiumgehaltes, mit Berücksichtigung der Erfahrungen von Böttger und Winkler††), unterworfen, wurde aus beiden ein haupt-

*) Journ. f. pr. Ch. 95, 414.
**) Ebend. 96, 447.
***) Ebend. 98, 27.
†) Ebend. 98, 344.
††) Ebend. 98, 344

sächlich aus Schwefeleisen bestehender Niederschlag erhalten, der deutlich das Spectrum des Indiums zeigte. Besonders trat dasselbe hervor bei den dem Abzugskanale entnommenen Proben des Flugstaubes. Ich schritt daher zu einer ungefähren quantitativen Bestimmung des Indiumgehaltes dieses Materials. Etwa 2 Pfund desselben wurden zu diesem Ende mit roher Salzsäure gekocht, die entstandene Lösung durch Leinwand filtrirt, der sehr bedeutende Rückstand mehrmals mit angesäuertem Wasser ausgekocht, und das Waschwasser dem Filtrat zugegeben. In dieses letztere wurden nun Zinkstreifen gestellt, und die Lösung längere Zeit mit denselben gekocht. Das abgeschiedene schwarze Metallpulver, welches viel basische Eisensalze enthielt, wurde, nach dem vollständigen Auswaschen mit heissem Wasser, in Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt, und nach der Verjagung des Chlors Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen, reichlichen Niederschlage wurde nach Winkler, nachdem das Eisen reducirt, mit kohlensaurem Barium gefällt, der Niederschlag wieder gelöst, und, nach Abscheidung des überschüssigen Bariumsalzes, mit Ammon gefällt. So ward schliesslich ein weisser gallertartiger Niederschlag erhalten, der schon ohne Spectroskop, am Platindrahte die Flamme des Bunsen'schen Brenners lebhaft violett färbte. Als er aber getrocknet und auf Kohle mit Kobaltlösung geprüft wurde, zeigte sich durch eine starke Blaufärbung, dass er, wenigstens zum sehr bedeutenden Theile, aus Thonerde bestand. Nachdem dies festgestellt, schien er zu gering, um das Indium in ihm noch zu bestimmen. Und eine genauere Untersuchung des Materials ergab, dass dasselbe viel zu arm an Indium sei, um eine erfolgreiche Darstellung des letzteren zu ermöglichen.

Ich verschaffte mir nun eine grössere Quantität Freiberger Zinks, um das Indium aus diesem zu gewinnen. Bei der Verarbeitung dienten mir die Erfahrungen, welche Winkler*) und Richter**) mitgetheilt haben, zur Richtschnur. Das granulirte Zink wurde bis auf einen geringen Rückstand in roher Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit dem zurückbleibenden schwarzen Metallpulver und dem überschüssigen Zink, zur

*) Journ. f. pr. Ch. 94, 2.
**) Comptes rendus. 64, 827.

völligen Abscheidung des Indiums, längere Zeit gekocht. Das Kochen wurde solange fortgesetzt, bis der geringe Niederschlag, welchen eine Probe der Chlorzinklösung mit überschüssigem Ammon gab, das Indium-Spectrum nicht mehr zeigte. Die Flüssigkeit wurde hierauf abgegossen, und der schwarze Rückstand durch Decantiren mit Wasser gewaschen. Hierbei schieden sich Flocken von basischem Chlorzink ab, welche aber wegen ihrer Leichtigkeit sich unschwer trennen liessen. Der Rückstand wurde hierauf in Salpetersäure gelöst, wobei nicht unbedeutende Mengen von sehr voluminösem, etwas schmierigem Zinnoxyd*) zurückblieben, die sich nur schwer abfiltriren liessen. Sehr leicht gelang dies aber, nachdem aus der trüben Flüssigkeit das meiste Blei durch Schwefelsäure abgeschieden war, da die grosse Menge des gefällten schweren Sulfates das Zinnoxyd völlig mit sich niederriss. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wurde bei wiederholten Darstellungen verschieden behandelt. Es wurde neutralisirt und dann stark essigsauer gemacht, worauf ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Hierdurch fiel ein sehr starker gelber Niederschlag, der zum überwiegenden Theile aus Schwefelcadmium bestand, dann aber noch kleine Mengen der Sulfide des Bleis, Kupfers, Arsens, Zinks und Indiums enthielt. Derselbe wurde, nachdem er abfiltrirt und gewaschen, in concentrirter Salzsäure gelöst, wobei das Schwefelblei, Schwefelarsen und Schwefelkupfer zurückblieben. Die Lösung wurde zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit etwas chlorsaurem Kalium gekocht, sodann neutralisirt, mit essigsaurem Natrium versetzt und wieder gekocht, wodurch nur das Indium gefällt wird, während Cadmium und Zink in Lösung bleiben. Directe Fällung mit Ammon erwies sich nicht zweckmässig, da die grosse Menge des vorhandenen Cadmiums dadurch schwer in Lösung geführt wird; in einem Falle enthielt der bedeutende Niederschlag, welcher durch Ammon entstand, fast alles Cadmium. Der durch essigsaures Natrium entstandene Niederschlag

*) Die Anwesenheit von Zinn in dem von mir verarbeiteten Zink habe ich mit Sicherheit festgestellt, obwohl Winkler in seinem Material (nach einer andern Methode fabricirt) dasselbe nicht gefunden hat. Doch enthalten nach Reich und Richter die Freiberger blendehaltigen Erze, in welchen sie das Indium entdeckten, und aus welchen man dort das Zink gewinnt, geringe Mengen von Zinn.

wurde, zur Trennung von den letzten Spuren Zinks und Cadmiums, noch einmal aufgelöst und dann durch Ammon von Neuem Indiumhydroxyd gefällt.

Bei diesem Verfahren zeigte sich, dass einerseits, trotz starken Vorwaltens der freien Essigsäure in der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Lösung, doch ein völlig eisenfreies Präparat nicht erhalten wurde; und andrerseits, dass nicht immer, auch bei lange fortgesetztem Einleiten des Gases, alles Indium quantitativ aus der Lösung entfernt wurde. Wenigstens liessen sich spectralanalytisch nicht selten noch Spuren desselben darin nachweisen, während in andern Fällen die Fällung eine vollständige war. Ausserdem enthielt das erhaltene Indiumoxyd auch noch Spuren von Blei, die ihm mit merkwürdiger Zähigkeit anhaften und sich nur dadurch nachweisen liessen, dass beim Auflösen des geglühten Oxydes in Schwefelsäure ein sehr unbedeutender weisser Rückstand hinterblieb, der sich als schwefelsaures Blei herausstellte.

Besseren Erfolg hatte es daher, die mit Schwefelwasserstoff zu fällende Lösung, statt sie essigsauer zu machen, in der Wärme mit kohlensaurem Natrium genau zu neutralisiren, zu verdünnen, und sie dann der Einwirkung des Gases längere Zeit auszusetzen. Hierbei erschien es freilich nothwendig, nachdem die Hauptmenge der Sulfide gefällt und abfiltrirt war, das stark sauer gewordene Filtrat von Neuem zu neutralisiren und wiederum mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, wo dann ein neuer geringer, gelber Niederschlag fiel; und dies Verfahren drei- bis viermal zu wiederholen*). Man konnte so endlich alles Indium aus der Lösung entfernen, und es zugleich fast gänzlich frei von Eisen erhalten. Spuren von Blei enthielt es freilich nach dieser Behandlung immer noch und ob es absolut vom Zink und Cadmium befreit war, liess sich, wenn auch annehmen, so doch kaum mit Sicherheit entscheiden.

Man kann daher zur völligen Reindarstellung noch verschiedene Wege einschlagen. Zunächst wurde versucht, ob sich nicht

*) Dieses Verfahren ist, obwohl einfacher, im Prinzipe nicht wesentlich verschieden von demjenigen, welches Winkler einschlug zur völligen Ausfällung des Indiums durch Schwefelwasserstoff aus neutraler Lösung. Es wurde von mir angewendet vor Veröffentlichung der betreffenden Abhandlung im Journ. f. pr. Ch. 102, 277.

die Löslichkeit des weissen Schwefelindiums in warmem Schwefelammon (Ammoniumhydrosulfid) für diesen Zweck eignen sollte. Doch erwies sich diese Hoffnung als trügerisch. Es zeigte sich, dass grössere Mengen von Indium, durch Schwefelammon gefällt, durch Kochen mit einem Ueberschuss des Reagens gar nicht in Lösung übergeführt werden können. Filtrirt man trotzdem die Flüssigkeit siedend heiss durch ein Filter mit Wasserheizung, so scheidet sich nach einiger Zeit das gelöste Schwefelindium aus dem Filtrate wohl ab, doch ebenso grau oder bräunlich gefärbt, und daher verunreinigt, wie vor dieser Behandlung. Die Verunreinigungen gehen also auf diese Weise mit dem Indium in Lösung. — Herrscht dagegen in einer Lösung, welche geringere Mengen Indium enthält, Eisen vor, und kocht man den durch Schwefelammon gefällten Niederschlag mit einem Ueberschuss des Reagens, so verhindert die grössere Menge des Eisens auch das Indium an der Auflösung; selbst nach längerem Kochen sieht man beim Abfiltriren deutlich die schwarzen und weissen Partikelchen der Schwefelmetalle getrennt auf dem Filter liegen, während das Filtrat nur langsam Spuren von Schwefelindium absetzt. — Also auch zum Ausziehen von Indium aus einem Niederschlage, der viel fremde Schwefelverbindungen enthält, ist dieses Verhalten nicht geeignet.

Leichter führt die unten anzuführende Reaction der Indiumsalze gegen Kaliumsulfid zu einem solchen Abscheiden der meisten fremden Beimengungen, wenngleich auch auf diesem Wege ein reines Präparat nicht zu erhalten ist.

Auch die Winkler'sche Methode der Abscheidung des Indiums durch kohlensaures Barium, während das Eisen als Oxydulsalz in Lösung bleibt, liefert das Indium nicht eisenfrei, selbst wenn man die ganze Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vornimmt. Die Luft, die sich eben so vollständig doch nicht abhalten lässt, kommt der Neigung der Eisenoxydulsalze, sich höher zu oxydiren, nur allzu leicht entgegen, und eine Mitabscheidung von etwas Eisen ist gar nicht zu vermeiden; besonders da das Filtriren und Auswaschen des Niederschlages mit dem überschüssigen kohlensauren Barium immerhin einige Zeit erfordert. Das Verfahren aber drei- bis viermal zu wiederholen, ist gar zu umständlich wegen der Nothwendigkeit, das überschüssige Bariumkarbonat jedesmal erst wieder abzuscheiden.

Leichter kommt man zum Ziele durch das unten ausführlich beschriebene Verfahren der analytischen Trennung von Indium und Eisen mittelst Cyankalium. Das erhaltene Indiumoxyd zeigt, in Säure gelöst, mit sulfocyansaurem Kalium eine kaum merkliche Reaction, welche unwägbare Spuren von Eisen andeutet. Auch diese kann man vermeiden durch einmalige Wiederholung des einfachen Verfahrens.

Der zweite Körper, dessen gänzliche Abscheidung ausser der des Eisens die grösste Schwierigkeit verursacht, ist das Blei. Durch Auflösen des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlags in kalter verdünnter Salzsäure wird das Indium nicht absolut davon befreit. Proben von Indiumoxyd, deren Reinheit schon nicht mehr bezweifelt worden war, gaben beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure noch äusserst geringe, kaum merkliche Rückstände, die sich in einzelnen Fällen entschieden als schwefelsaures Blei herausstellten. Zur Abscheidung dieser letzten Reste schlug ich folgenden Weg ein: das zu reinigende Indiumoxyd wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, und die überschüssige freie Säure abgeraucht. Hierbei hinterblieb ein weisses trocknes Pulver von wasserfreiem Salze, welches sich, wenn nur die freie Säure verjagt wurde, in Wasser leicht auflöst. Ist aber, was leicht geschehen kann, das Salz basisch geworden, so löst es sich in Wasser nicht, sondern bildet einen schweren, weissen, pulvrigen Niederschlag, der die grösste Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Blei hat; nur zeigt er eine eigenthümlich klebrige Beschaffenheit, wenn man mit dem Glasstabe hindurch fährt. — Zur Auflösung des Indiums mit Zurücklassung der letzten Bleireste wird nun die weisse Salzmasse mit Weingeist erwärmt. Löst sie sich nicht, was der Fall, wenn sie basisch geworden ist, so müssen ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt werden. Es geht dann das Indiumsalz leicht in Lösung, während gewöhnlich noch ein sehr geringer Rückstand von schwefelsaurem Blei hinterbleibt. Derselbe löst sich in Natronlauge, und die Lösung bräunt sich mit Schwefelwasserstoff.*)

*) Die Bräunung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass Schwefelblei, durch Schwefelwasserstoff gefällt, schon in der Kälte durch verdünnte Salzsäure, wenn letztere

Das beste schliessliche Reinigungsmittel ist natürlich die Darstellung eines gut krystallisirenden Salzes und wiederholtes Umkrystallisiren desselben. Die äusserst geringe Neigung der meisten Indiumsalze zum Krystallisiren bietet daher der Reindarstellung eine bedeutende Schwierigkeit. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich endlich ein Salz auf, das dieser Bedingung entspricht: es ist das essigsaure. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Indiumhydroxyd in Eisessig und Eindampfen, bis eben die ersten Keime der Krystallisation sich zeigen. Das angewandte Hydroxyd darf aber weder in der Hitze gefällt, noch mit heissem Wasser ausgewaschen sein, weil sonst die Auflösung nur sehr schwierig und unvollständig erfolgt; während sie leicht und rasch von statten geht, wenn es kalt gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen war. — Wenn man die Lösung bei der ersten Ausscheidung des Salzes erkalten lässt, so füllt sich bald das Glas mit einer Menge kleiner weisser Nadeln, welche büschelförmige Gruppen bilden und einen schönen Seidenglanz besitzen. Sie wachsen nur wenig, vermehren sich aber rasch. Das Umkrystallisiren kann nicht aus Wasser vorgenommen werden, da eine neutrale Lösung von essigsaurem Indium durch Kochen, ja schon durch Eindampfen bei niedrigerer Temperatur gefällt wird. Auch verhindert dies ein Zusatz von Essigsäure zur wässrigen Lösung nicht. Man kann daher nur aus Eisessig umkrystallisiren, was aber beliebig oft und leicht geschehen kann. Am besten und kürzesten kommt man zum Ziele, wenn man die Lösung in Eisessig in einer Retorte bis zur beginnenden Krystallisation concentrirt, und sie dann durch den Tubulus derselben rasch in ein Becherglas giesst. Man gewinnt so die entweichende Essigsäure wieder, und vermeidet es, die unangenehmen Dämpfe derselben in den Arbeitsraum dringen zu lassen, während gleichzeitig das Eindampfen weit rascher vor sich geht, als in Bechergläsern.

Ich nahm bei der Darstellung gleichzeitig je 10—15 Pfd. Zink in Arbeit. So erhielt ich beispielsweise:

aus 15 Pfd. = 7500 Gr. Zink: 1,29 Gr. InO oder:
1,06 Gr. Indium,

in genügender Menge hinzugesetzt wird, leicht und vollständig in Lösung übergeführt wird.

woraus sich der Indiumgehalt des von mir verwendeten Zinks zu 0,0142 % ergiebt.

Diese Zahl ist bedeutend geringer als die von Winkler*) angegebene, und doch erhielt ich, bei möglichster Vermeidung von Verlusten (die Lösungen wurden vor dem Fortgiessen spectralanalytisch auf Indium geprüft) bei wiederholten Darstellungen ziemlich übereinstimmende Ausbeute. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass das von mir verarbeitete Zink von einer viel späteren Fabrikation herrührt, bei welcher, wie mir bekannt, eine andere Methode als früher befolgt worden ist. — In Folge dieses geringen Indiumgehaltes meines Rohmaterials war die Darstellung einer einigermaassen erheblichen Menge Indiums, zumal bei den beschränkten Einrichtungen eines wissenschaftlichen Laboratoriums, mit bedeutenden Schwierigkeiten und Zeitaufwand verbunden**). Es gereichte mir daher zur wesentlichen Unterstützung, dass Herr Professor Richter in Freiberg die Güte hatte, mir einige Gramme metallischen Indiums zur Verfügung zu stellen. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich ihm an dieser Stelle meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank für diese Freundlichkeit ausspreche.

*) Journ. f. pr. Ch. 94, 2.

**) Ich war genöthigt, ca. einen Centner Zink zu verarbeiten.

Eigenschaften des Indiums.

Die Eigenschaften des metallischen Indiums sind zuerst von Reich und Richter*) und dann von Winkler**) eingehend untersucht worden.

Das Indium bildet ein silberweisses, schön glänzendes, nicht krystallinisches, sehr weiches und ductiles Metall, das schon bei dem geringsten Druck des Fingernagels Eindrücke annimmt, und sich mit einem Tuche poliren lässt. Es ist an der Luft sehr beständig und behält seinen schönen Metallglanz selbst bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlensäure; auch in kochendem Wasser büsst es nichts von demselben ein. Auf das specifische Gewicht hat die Art der Bearbeitung, d. h. ob es geschmolzen, gehämmert, oder gewalzt ist, keinen erheblichen Einfluss. Es wurde von Reich und Richter zu 7,11—7,28, von Winkler zu 7,362—7,420 bestimmt. Der Schmelzpunkt liegt nach Winkler bei 176°. Aber obgleich leichter schmelzbar, so ist das Metall doch schwerer flüchtig als Zink und Cadmium, so dass es sich in Glasgefässen nicht destilliren lässt. — Seine Stellung in der galvanischen Spannungsreihe ist nach übereinstimmenden Angaben von Schrötter***) und Winkler neben dem Cadmium als electronegativeres Metall. — An der Luft zur hellen Rothgluth erhitzt, verdampft es und verbrennt dabei mit violettem Lichte. Das gebildete Oxyd steigt als bräunlicher Dampf in die Höhe,

*) Journ. f. pr. Ch. 89, 442. — 92, 481 ff.
**) Ebend. 94, 6 ff. — 102, 280.
*** Ebend. 95, 442.

der aber nicht so leicht ist, als das auf demselben Wege dargestellte Zinkoxyd und daher wieder niederfällt. Die Wände des Tiegels werden dadurch gelb beschlagen. — In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist das Indium unter Wasserstoffentwicklung löslich; aber besonders in der letzteren nur sehr langsam. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt es schweflige Säure; Salpetersäure führt es leicht in Lösung.

Aus seinen Oxyden wird es auf der Kohle vor dem Löthrohr zu ductilen Metallkügelchen reducirt, während gleichzeitig ein gelber Beschlag von Indiumoxyd entsteht, der sich durch die Reductionsflamme schwer verflüchtigen lässt. Im Wasserstoffstrome wird das Oxyd ebenfalls leicht zu einer Menge kleiner glänzender Metallkügelchen reducirt, die sich aber nur durch Anwendung eines Flussmittels, z. B. Cyankaliums, zu einem Regulus zusammenschmelzen lassen. Bei der Reduction durch Wasserstoff brennt das austretende Gas mit bläulicher Flamme, was von Spuren mitverflüchtigten Indiums herrührt. Durch Glühen einer Stelle des Ableitungsrohrs setzt sich kein Spiegel von metallischem Indium ab. Bei den Versuchen, die Reduction des Oxydes durch Wasserstoff zur Atomgewichtsbestimmung zu benutzen, fanden Reich und Richter*), trotz der Verflüchtigung von Indium, stets zu hohe, aber unter einander sehr schlecht übereinstimmende Werthe, was sie auf eine unvollständige Reduction, in Folge einer Einschliessung von Oxyd durch das geschmolzene Metall, zurückführen. — Zur Reduction grösserer Mengen Indiumoxydes fand Winkler**) am zweckmässigsten die Anwendung von Natrium; Kohle und kohlehaltige Flüsse reduciren erst bei so hoher Temperatur, dass erheblicher Verlust durch Verdampfung eintritt.

Das Aequivalent-Gewicht des Indiums fanden Reich und Richter***) durch Auflösen einer gewogenen Menge metallischen Indiums in Salpetersäure, Fällen des Hydroxydes durch Ammon und Bestimmen des durch Glühen des Niederschlages erhaltenen Indiumoxydes: 463,4 [O = 100] = 37,04 [O = 8]. Durch Auflösen von feuchtem, ungewogenem Schwefelindium in Salpetersäure, und Bestimmen des Indiums und

*) Journ. f. pr. Ch. 92, 484.
**) Das vollständige Verfahren: Journ. f. pr. Ch. 102, 279.
***) Journ. f. pr. Ch. 92, 484.

Schwefels: 464,9 oder 37,19. Winkler*) bestimmte es auf verschiedene Weise. Er reducirte durch ein gewogenes Stück Indiummetall eine ganz neutrale Lösung des Natriumgoldchlorides und wog das ausgeschiedene metallische Gold. Sodann durch Oxydiren eines gewogenen Stückes Indium mit Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes, der aus Oxyd bestand und gewogen wurde. Endlich nach derselben Methode, durch welche die erste von den Entdeckern angegebene Zahl erhalten worden ist (37,04). — Das Mittel aus seinen Versuchen, von denen nach jeder Methode mehrere angestellt wurden, und die unter einander sehr gut übereinstimmen, ist: 37,813, und diese Zahl habe ich bei der Berechnung meiner Analysen als die richtige angenommen, da eine erhebliche Aenderung derselben durch spätere Versuche nicht zu erwarten scheint. Demnach wäre das Atomgewicht des Indiums [O = 16] : 75,6. Schrötter**) schlägt vor, zur Atomgewichtsbestimmung Schwefelindium durch einen Strom Chlorwasserstoffgas in das Chlorid zu verwandeln und dieses zu wägen. Den entweichenden Schwefelwasserstoff will er durch die Auflösung eines Eisenoxydsalzes leiten, und das gebildete Oxydulsalz durch Titriren bestimmen.

Alle Verbindungen ertheilen, entweder ohne Weiteres, oder nach dem Befeuchten mit Salzsäure, der farblosen Gasflamme eine schön violettblaue Färbung, deren Spectrum zwei characteristische Linien enthält: eine indigblaue, sehr intensive, und eine viel schwächere violette. Das Chlorid zeigt wegen seiner Flüchtigkeit das Spectrum am hellsten, aber auch am vorübergehendsten. Reich und Richter fanden zur Darstellung eines lange anhaltenden Spectrums am geeignetsten die Schwefelverbindung; doch muss ich bemerken, dass dieselbe, wenn nicht mit andern Sulfiden gemischt, in der Flamme sehr leicht reducirt wird, und das metallische Indium eine leicht flüssige Legirung mit dem Platin bildet, so dass nicht selten der Draht abgeschmolzen wird. Am liebsten wandte ich daher für den Zweck das Oxyd an, welches man von Zeit zu Zeit mit Salzsäure benetzt. Winkler***) beobachtete bei Anwendung einer

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 282.
**) Ebend. 95, 442.
***) Ebend. 102, 282.

Flamme von Wasserstoffgas, welches unter Druck ausströmte, an Stelle der Leuchtgasflamme, ausser den zwei bekannten noch zwei neue violette Linien im Spectrum des Indiums. — Die Lage der beiden characteristischen Linien wurde von Reich und Richter*) und von Schrötter**) bestimmt, und zwar fand Letzterer, dass nach der Kirchhoff'schen Skala die blaue Linie der Zahl 2523, die violette der Zahl 3265,8 entspricht. Die letztere fällt mit einer starken Fraunhofer-schen Linie zusammen, während die Hauptlinie einer solchen nicht entspricht, so dass man einen Indiumgehalt der Sonnen-atmosphäre nicht annehmen kann. — Endlich bestimmte J. Müller***) die Wellenlänge der blauen Linie, und fand sie zu: 0,000455 Mm. = 0,00019965‴.

*) Journ. f. pr. Ch. 90, 172.
**) Ebend. 95, 441.
***) Poggend. Annal. 124, 637.

Verbindungen des Indiums.

Fast alle näheren Untersuchungen über die Verbindungen des Indiums verdankt man den Arbeiten Winkler's.*) Hier sollen nur kurz diejenigen angeführt und characterisirt werden, welche genauer untersucht und analysirt worden sind; einige wenige, welche nur als Niederschläge bekannt sind, werden wir unter den Reactionen der Indiumsalze kennen lernen.

Indiumsuboxyd. Schwarzes lockeres Pulver, welches pyrophorisch ist, wenn es vor dem Erkalten mit der Luft in Berührung kommt; erhalten durch Reduction des Oxydes im Wasserstoffstrome bei etwa 300° C. Wird die Reduction bei niederer Temperatur bewirkt, so bilden sich verschiedene blau und grün gefärbte Verbindungen des Suboxydes mit dem Oxyde. — Die Zusammensetzung des Suboxydes entspricht der Formel: In_2O.

Indiumoxyd wird erhalten durch Glühen des durch Ammon gefällten Hydroxydes, oder des Nitrates. Erst wenn die Temperatur bedeutend über den Schmelzpunkt erhöht wird, oxydirt sich metallisches Indium zu Suboxyd, und verbrennt schliesslich zu Oxyd. Das Indiumoxyd ist licht gelb gefärbt, dunkler wenn es eisenhaltig ist. Beim Erhitzen wird es dunkler, in der Glühhitze rothbraun. Schmelzbar oder flüchtig ist es nicht. In verdünnten Säuren ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich. Seine Formel ist: InO.

Indiumhydroxyd. Weisser, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Indiumlösungen mit Ammon. Getrocknet bildet es eine weisse, hornartige Masse, ganz wie Thonerde-

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 283 ff.

hydrat. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung ist: $5In(OH)_2 + H_2O$. Bei 100° getrocknet ist sie: $In(OH)_2$. — Dem Suboxyd entspricht kein Hydrat; desgleichen bildet es keine Salze. Durch Säuren wird es unter Wasserstoffentwicklung in Oxydsalze verwandelt.

Schwefelindium entsteht durch directe Vereinigung von Schwefel und geschmolzenem Indium bei Glühhitze. Es ist braun, unschmelzbar und feuerbeständig. Durch Rösten an der Luft wird es vollständig in Indiumoxyd verwandelt. — Durch Glühen eines Gemenges von feingepulvertem Oxyd, Schwefel und Soda erhält man krystallinisches Schwefelindium, ähnlich dem Musivgolde, doch mit einem Stich ins Grünliche. Die Formel ist: InS. Dieselbe Zusammensetzung besitzt das durch Schwefelwasserstoff gefällte gelbe, amorphe Schwefelindium (Reich und Richter*). — Durch Schwefelammon wird aus Indiumlösungen ein weisser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen und Trocknen allmälig gelb wird. Er ist wahrscheinlich ein Hydrosulfid, löst sich beim Erhitzen im Ueberschuss von Schwefelammon und wird beim Erkalten wieder abgeschieden.

Chlorindium bildet sich beim gelinden Erwärmen von metallischem Indium, oder von Indiumoxyd, mit Kohle gemengt, im Chlorstrome. Es bildet eine weisse Masse, die sich leicht zu schönen, glänzenden Krystallblättchen sublimiren lässt, ohne vorher zu schmelzen. Hierbei bleibt nach Winkler, wenn das Sublimiren in lufthaltenden Gefässen geschieht, ein fester Rückstand, den er für ein Oxychlorid hält. Winkler beobachtete ferner bei Darstellung des Chlorides aus dem Metall das anfängliche Entstehen einer pechbraunen, schmelzbaren Masse, welche sich bei weiterer Einwirkung des Chlors in das Chlorid verwandelt. (Vielleicht ein Chlorür?) — Es entsteht ferner nach Schrötter**) schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über Schwefelindium, unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff. — Durch Natrium wird das wasserfreie Chlorid unter heftiger Explosion reducirt. Dasselbe besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und zerfliesst rasch an der Luft. Seine Lösung lässt sich im

*) Journ. f. pr. Ch. 92, 484.
**) Ebend. 95, 442.

Wasserbade unzersetzt eindampfen; bei höherer Temperatur bilden sich Oxychloride, die sich in Wasser nicht lösen. — Die Formel der wasserfreien Verbindung ist: $InCl_2$ (Winkler.*)

Sauerstoffsalze des Indiums.

Die Salze mit ungefärbten Säuren sind farblos und haben einen unangenehm metallischen Geschmack. Sie sind zum grössten Theile sehr löslich, oft zerfliesslich, und krystallisiren daher meist schwer. Die Zahl der wohlcharacterisirten Salze des Indiums, welche man bisher kennt, ist daher eine sehr beschränkte, und auch in dieser Arbeit machte sich die Schwierigkeit, welche hierin liegt, nur allzu fühlbar.

Schwefelsaures Indium. Die Lösung des Salzes ist weder durch Eindampfen, noch durch freiwillige Verdunstung zum Krystallisiren zu bringen. Verdampft man sie zur Trockne, und erhitzt den Rückstand auf 250—300°, so erhält man nach starkem Aufblähen das wasserfreie Salz: $InSO_4$ in Gestalt eines weissen Schaumes. Dieses Salz löst sich in Wasser unter Erhitzung; die Lösung giebt im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand von der Formel: $InSO_4 + 3H_2O$. — Bei schwacher Glühhitze wird das Salz nicht zersetzt; bei stärkerer wird es basisch, und schliesslich bleibt reines Indiumoxyd.

Salpetersaures Indium erhält man aus stark salpetersaurer Lösung in büschelförmig gruppirten, äusserst zerfliesslichen Nadeln von der Formel: $In(NO_3)_2 + 3H_2O$. — Die neutrale Lösung krystallisirt nicht. — Bei 100° verliert das Salz 2 Molecüle Wasser; durch stärkeres Erhitzen wird es basisch; in der Glühhitze wird es leicht in reines Indiumoxyd verwandelt.

Oxalsaures Indium. Neutrale concentrirte Indiumlösungen geben mit Oxalsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in kochendem. Beim Erhitzen unter Luftabschluss giebt er zuerst Wasser ab, sodann entwickelt sich Kohlenoxyd und Kohlensäure, unter Zurücklassung von schwarzem Suboxyd. Im Wasserstoffstrome wird er leicht zu Metall reducirt, ohne Verflüchtigung von Indium. — Die Formel des Salzes ist: $In.C_2O_4 + 2H_2O$.

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 297.

Indiumhydrosulfid.

Schon von Winkler sind verschiedene Thatsachen beobachtet worden, welche darauf hindeuten, dass die durch Schwefelammon gefällte weisse Verbindung des Indiums ein Hydrosulfid sei. Ich versuchte meinerseits, den entstehenden Niederschlag zu analysiren, und bemerkte, dass er schon nach kurzer Zeit beim Auswaschen auf dem Filter anfing, hellgelb zu werden. Als er nach dem Auswaschen zur Analyse getrocknet werden sollte, wurde die gelbe Farbe immer tiefer, und ein fortwährender Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen. Nach lange fortgesetztem Trocknen bei 70—80° wurde ein intensiv citronengelbes Pulver erhalten, welches aber immer noch nach Schwefelwasserstoff roch, und fortdauernd an Gewicht abnahm. Die Analyse konnte deshalb nicht ausgeführt werden. Aber diese Thatsachen, sowie der Umstand, dass, wie ich bemerkt habe, die weisse Verbindung beim Auflösen in Säuren zuerst regelmässig unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in die gelbe einfache Schwefelverbindung übergeht, welche dann bei weiterer Einwirkung der Säure gelöst wird, scheinen die Vermuthung, dass man es mit einem Hydrofulfid zu thun habe, fast zur Gewissheit zu erheben.

Chlorindium.

Schon vor Veröffentlichung der letzten grösseren Arbeit von Winkler*), welche auch eine Analyse der Chlorverbindung enthält, habe ich eine solche ausgeführt, welche die von Winkler gefundene Formel: $InCl_2$ bestätigt. Sie möge hier nur angeführt sein, weil sie, im Anfange meiner Untersuchungen ausgeführt, neben manchen andern Erfahrungen zeigt, wie schwer die letzten Reste des Bleis dem Indium zu entziehen sind. — Das Chlorid wurde zur Analyse dargestellt, indem metallisches Indium in einem Kugelrohr im trocknen Chlorstrome erhitzt wurde. Die in schönen, glänzenden, weissen Blättchen sublimirende Verbindung wurde in eine zweite Kugel desselben Rohrs getrieben, und dann das Rohr zu beiden Seiten der Kugel zugeschmolzen. So wurde die sehr zerfliessliche Verbindung, völlig geschützt vor dem Zutritt der Luft, gewogen. Das Rohr wurde hierauf geöffnet, das Chlorid in ein Becherglas gespühlt,

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 273 ff.

und nach sorgfältigem Trocknen das Rohr mit dem abgeschnittenen Stücke zurückgewogen.

1,0477 Gr. Chlorindium gaben:

2,0199 Gr. AgCl = 0,4997 Chlor = 47,69 Proc.

0,6651 „ InO = 0,5489 Indium = 52,39 Proc.

		Ber.	Gef.
In :	75,6	51,57 %	52,39 %
2 Cl :	71,0	48,43	47,69
$InCl_2$:	146,6	100,00	100,08

Der kleine Ueberschuss an Indium und der entsprechende Ausfall an Chlor, im Vergleich mit den berechneten Mengen, deutet auf die Anwesenheit eines Metalles mit höherem Atomgewicht in der Verbindung. In der That hinterliess das bei der Analyse erhaltene Indiumoxyd beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure einen äusserst geringen Rückstand, welcher, in obiger Weise geprüft, als schwefelsaures Blei erkannt wurde.

Bromindium.

Ich versuchte, diese Verbindung in ganz ähnlicher Weise als die Chlorverbindung zu erhalten: über metallisches Indium, welches sich in einer böhmischen Röhre befand, die an mehreren Stellen verengt war, und so Vorlagen zum Aufsammeln der entstehenden flüchtigen Verbindung bildete, wurde ein Strom trockner Kohlensäure geleitet, welche mit Bromdämpfen beladen war. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Kohlensäure dicht über die Oberfläche von flüssigem, über Chlorcalcium getrocknetem Brom gestrichen war, bevor sie mit dem Indium in Berührung kam. Beim Erhitzen bildete sich leicht eine flüchtige, krystallinische, weisse Verbindung, während zugleich ein Körper entstand, der beim Sublimiren als weisse, amorphe, nicht flüchtige Masse zurückblieb. Diese Substanz widersteht mit auffallender Festigkeit dem Angriffe selbst kochender Säuren und Alkalien. Sie mag ein Oxybromid sein, dadurch entstanden, dass das Indiumoxyd, dessen Reduction in derselben starken böhmischen Röhre vorgenommen worden war, bei der vielleicht unzureichenden Hitze nicht vollkommen in Metall verwandelt wurde. Nach dem Auswaschen mit Wasser ertheilte er, schon ohne Spectroskop, der Flamme des Bunsen'schen Brenners eine sehr starke Indiumfärbung. Zur Analyse war seine Menge nicht hinreichend. — Die flüchtige Verbindung war im Aeussern von der Chlorverbindung nicht zu unterschei-

den. Leider stellte sich bei der Analyse heraus, dass sie auch wirklich zum grössten Theile aus Chlorid bestand. Es wurden zwei Analysen ausgeführt von zwei Portionen, die je in einer der Abtheilungen des böhmischen Rohrs aufgefangen waren. Die Abwägung geschah in ganz ähnlicher Weise wie bei der Chlorverbindung.

I. Analyse. 0,6649 Gr. der Verbindung gaben: 1,2654 Gr. Silberniederschlag; auf Brom berechnet ergiebt dies: 0,5386 Gr. Brom. Ferner: 0,3775 Gr. InO = 0,3116 Gr. Indium.

II. Analyse. 0,5804 Gr. der Verbindung gaben: 1,0867 Gr. Silberniederschlag, oder: 0,4625 Gr. Brom. Ferner: 0,3406 Gr. InO = 0,2811 Indium.

Hieraus würde sich ergeben:

		Ber.	Gefunden. I.	II.
In	75,6	32,09 %	46,85 %	48,43 %
2 Br	160,0	67,91 „	80,98 „	79,68 „
$InBr_2$	235,6	100,00 %	127,83 %	128,11 %

Diese Resultate liessen nur die Annahme zu, dass die erhaltene Bromverbindung stark durch Chlorid verunreinigt gewesen sei. Bei der zweiten Analyse wurde daher auf indirectem Wege die Menge des Chlors und des Broms bestimmt, welche sich etwa in dem für Bromsilber gehaltenen Niederschlage befanden. Derselbe wurde, nachdem er geschmolzen und gewogen war, durch Salzsäure und Clavierdraht reducirt, und dann das metallische Silber bestimmt. Es wog: 0,7898 Gr.

Hieraus ergiebt sich: 0,2299 Gr. = 39,60 % Chlor.
0,0670 „ = 11,54 „ Brom.
48,43 „ Indium.
99,57 %

als die Zusammensetzung des analysirten Gemenges. — Nachdem die Menge des Chlors und des Broms in dem Gemisch bestimmt war, wäre es noch möglich gewesen, die Formel der Bromverbindung aus den erhaltenen Zahlen zu ermitteln, weil diejenige des Chlorides bekannt ist. Doch wurden durch das allzustarke Vorherrschen der Chlorverbindung die Fehler bei der Berechnung zu gross. Annähernd ergiebt sich die Formel in der That zu $InBr_2$ (mit einem Fehler von 2–3 %).

Das bedeutende Ueberwiegen des Chlors in der Verbindung

erklärt sich übrigens, ohne dass der Chlorgehalt des verwendeten Broms ein allzu grosser zu sein braucht, aus der Art der Darstellung, durch welche besonders die flüchtigsten Bestandtheile der Mischung mit dem Indium in Berührung gebracht wurden. In dem zur Wirkung kommenden Dampfe konnte das Chlor sehr wohl vorherrschen, während es in dem flüssigen Brom nur einen geringen Bestandtheil ausmachte. Zudem ist es denkbar, dass durch die, während der ganzen Operation fortdauernd zur Wirkung kommenden, wenn auch geringen Chlormengen die anfänglich gebildeten Quantitäten des Bromids allmählich in Chlorid verwandelt wurden.

Um mich zu versichern, dass der Chlorgehalt des Broms wirklich Ursache des auffallenden Resultates der Analyse sei, prüfte ich eine Portion Broms, welches derselben Flasche, wie das verwendete, entnommen, aber nicht mit Chlorcalcium getrocknet worden war, auf Chlor. Sie wurde in Natronlauge gelöst, zur Trockne verdampft und der geglühte Rückstand mit saurem chromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure destillirt. Die Natronlauge war eigens für den Zweck aus Natriumamalgam und Wasser bereitet; sie selbst, sowie alle zur Verwendung kommenden Reagentien vor dem Gebrauch auf Chlor geprüft. — Auf diese Weise wurde durch einen erheblichen Niederschlag von Chromhydroxyd im Destillate, nach der Reduction durch Salzsäure und Alkohol, ein bedeutender Chlorgehalt des verwendeten Broms nachgewiesen. — Man sieht wie leicht in dem käuflichen Brom sich Chlor findet, was wohl durch die Fabrikationsmethode hinreichend erklärt wird. —

Jodindium.

Die Verbindung entsteht, ähnlich wie die beiden früheren, durch directe Vereinigung der Bestandtheile bei geringer Temperaturerhöhung. Dabei findet eine ansehnliche Wärmeentwicklung statt, welche sich aber nicht zur Feuererscheinung steigert. Die Anordnung des Versuches der Darstellung war ganz der bei der Bromverbindung analog: in einer Atmosphäre trockner Kohlensäure wurde der Prozess durch gelindes Erwärmen einer Mischung von Jod und metallischem Indium eingeleitet, in welcher das über Schwefelsäure getrocknete Jod etwas mehr als die dem Indium äquivalente Menge betrug. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jods hinterbleibt eine gelbe, sehr hygroskopische Verbindung, welche leicht zu einer dunkelroth-

braunen Flüssigkeit schmilzt, und beim Erkalten schön krystallinisch und gelb erstarrt. In einem Strome von Kohlensäure lässt sie sich, wenn auch schwierig, destilliren. — Sie wurde zur Analyse in ähnlicher Weise unter festem Verschluss gewogen wie die Chlor- und Bromverbindung. Beim Auflösen in Wasser blieb ein unbedeutender, bräunlicher Rückstand, vermuthlich von mitgerissenen Theilchen eines etwas angebrannten Korkes. Er wurde auf einem gewogenen Filter, das bei 110° getrocknet war, gesammelt und bestimmt. — Wegen der grossen Quantität der angewandten Substanz, die man bei der eigenthümlichen Art des Abwägens nicht in der Gewalt hatte, wurde die Lösung, aus welcher das Indium durch Ammon gefällt worden, in einem Messcylinder genau halbirt, und zur Jodbestimmung nur die Hälfte verwendet.

1,7705 der trocknen Verbindung gaben: 0,0022 Gr. Rückstand. Analysirt wurde daher:

1,7683 Gr. reiner Jodverbindung. Man erhielt:

2,5003 Gr. AgJ = 1,3514 Gr. Jod.
0,4995 „ InO = 0,4122 „ Indium.

		Ber.	Gef.
In:	75,6	22,94%	23,31%.
2J:	254,0	77,06 „	76,42 „
InJ_2:	329,6	100,00 „	99,73 „

Die Formel ist also: InJ_2.

Cyanindium

kann nicht wie die entsprechende Verbindung des Zinks und Cadmiums dargestellt werden, da durch Zusatz von Blausäure zu einer essigsauren Indiumlösung kein Niederschlag entsteht.

Schwefelsaures Indium.

Wie Winkler, habe auch ich lange und oft vergebliche Versuche angestellt, eine schwefelsaure Indiumlösung zum Krystallisiren zu bringen. Sie lässt sich zu einem dicken Syrup eindampfen, ohne dass Krystalle sich zeigen. Auch aus alkoholischer Lösung, selbst einer solchen, welcher Aether beigemischt war, gelang es nicht. Nur einmal fand sich durch sehr langes Stehen einer sauren Lösung im Exsiccator eine völlig eingetrocknete, glänzende Krystallmasse ohne Mutterlauge vor. Sie war äusserst zerfliesslich. Nachdem sie mit Aether-Alkohol zur Befreiung von anhängender Schwefelsäure gewaschen, und

dann noch sehr lange über Schwefelsäure gestellt worden, versuchte ich, sie zu analysiren.

0,4535 Gr. gaben: 0,5553 $BaSO_4$ = 0,0762 Schwefel.
0,1638 InO = 0,1352 Indium.

Hieraus ergiebt sich:

16,81% Schwefel und 29,80% Indium.

Diese Procentzahlen entsprechen keiner einfachen Formel. Für das neutrale Salz würde auf 29,80% Indium kommen: 12,61% Schwefel; für ein saures also: 25,22%.

Hiernach müssen die Krystalle entweder trotz des Waschens mit Aether-Alkohol noch etwas von der sauren Mutterlauge eingeschlossen haben; oder es muss ihnen etwas von einem sauren Salze beigemengt gewesen sein.

Wenn man die saure Lösung des Sulfates völlig zur Trockne verdampft, und schliesslich den Säureüberschuss verjagt, so erhält man ein trocknes, weisses Pulver des wasserfreien Salzes, welches sich mit Leichtigkeit wieder in Wasser löst. Wird aber die Temperatur höher gesteigert, so wird das Salz, wie schon bei der Reinigung des Indiums vom Blei erwähnt, basisch, und löst sich nicht mehr in Wasser; nur durch Kochen mit verdünnten Säuren ist es alsdann in Lösung zu bringen. Versucht man es mit warmem Wasser auszuwaschen, so zeigt das Waschwasser andauernd saure Reaction. Es scheint daher, dass ihm durch diese Behandlung allmählich mehr und mehr von der Säure entzogen wird, so dass es immer basischer wird.

Aber nicht nur die gewöhnlicheren Salze des Indiums, die Haloidsalze, das Nitrat und Sulfat zeigen diese überaus grosse Löslichkeit und geringe Neigung zum Krystallisiren. Noch mit einer Reihe andrer Salze wurden vergebliche Krystallisationsversuche gemacht:

Saures chromsaures Indium.

Indiumhydroxyd löst sich leicht beim Erwärmen in wässriger Chromsäure. Die Säure war eigens für diesen Zweck durch Destillation von Flussspath und saurem chromsaurem Kalium*) mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, um sie frei von Schwefelsäure zu haben. — Die Lösung ist weder durch Ein-

*) Diese Methode, welche von der üblichen mit chromsaurem Blei abweicht, fand ich zur Darstellung der reinen Chromsäure sehr bequem.

dampfen, noch durch Stehenlassen im Exsiccator zum Krystallisiren zu bringen, sondern bildet schliesslich einen dicken, zähen Syrup. — Neutrales chromsaures Indium ist ein unlöslicher Niederschlag.

Ameisensaures Indium.

Die Lösung von Indiumhydroxyd in Ameisensäure wird durch Kochen, und selbst beim völligen Eindampfen nicht gefällt, obwohl eine neutralisirte Lösung eines Indiumsalzes durch ameisensaures Natrium, ebenso wie durch essigsaures Natrium, beim Kochen gefällt wird. Aus der Lösung lassen sich, wenn sie fast völlig eingedampft wird, kleine Krystalle erhalten, die sich aber in der geringsten Menge Wassers mit Leichtigkeit wieder auflösen.

Weinsaures Indium.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten einer neutralen Lösung von Indiumhydroxyd in Weinsäure. Dieselbe wird nämlich durch Kochen gefällt: es bildet sich ein weisser, flockiger Niederschlag. Beim Erkalten jedoch verschwindet derselbe wieder, und die Lösung wird klar. Man kann dies in ein und derselben Lösung durch abwechselndes Kochen und Erkaltenlassen beliebig wiederholen. — Gegenwart von Ammon verhindert die Fällung durch Kochen. — Da das Indiumhydroxyd sich in kalter Weinsäure nur sehr schwer so weit löst, dass es die freie Säure vollständig abstumpft, so kann man eine neutrale Lösung nur dadurch erhalten, dass man in der Hitze so viel Indiumhydroxyd in wässrige Weinsäure einträgt, bis in derselben ein starker Niederschlag bleibt. Beim Erkalten löst derselbe sich zum grössten Theil auf; die Lösung ist neutral, wenn auch beim Erkalten ein geringer Ueberschuss von Hydroxyd ungelöst bleibt, den man dann abfiltriren muss. — Als bei einem Versuche, dieses eigenthümliche Verhalten zur Trennung von Eisen nutzbar zu machen, eine Lösung, die Eisen und Indiumsalze gemischt enthielt, mit Weinsäure versetzt, darauf mit Soda neutralisirt und gekocht wurde, blieb dieselbe völlig klar. — Lässt man eine concentrirte Lösung von weinsaurem Indium längere Zeit im Exsiccator stehen, so bilden sich keine Krystalle, sondern das Ganze trocknet zu einer Masse von gallertartiger Consistenz ein. — Da aus Indiumlösungen, welche Weinsäure enthalten, Ammon kein Hydroxyd fällt, was vermuthlich auf Bildung eines Doppelsalzes beruht,

so wurde versucht, ein solches darzustellen. Doch wurden aus der concentrirten Lösung nach langem Stehen über Schwefelsäure nur flockige, wenig characterisirte Massen ausgeschieden, die auf Zusatz der geringsten Menge Wassers sich wieder auflösten.

Essigsaures Indium.

Das Salz dient als Ausgangspunkt reiner Indiumverbindungen; daher seine Darstellung und eine ungefähre Characteristik schon oben mitgetheilt worden ist. Zwischen Filtrirpapier, und dann an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet, bildet das Salz eine überaus lockere, stäubende, glänzend weisse und filzige Krystallmasse, welche selbst unter dem Mikroskop nur kleine, ganz dünne, aber gleichmässige Nadeln erkennen lässt. Die folgenden Analysen werden zeigen, dass es, in hohem Grade zersetzbar, von constanter Zusammensetzung gar nicht erhalten werden kann. Während es einerseits nur schwer von der anhängenden Essigsäure befreit werden kann, entlässt es andererseits, sobald dies geschehen, mit der grössten Leichtigkeit Dämpfe der Säure, die sich deutlich durch den Geruch zu erkennen geben. Die Analyse wurde in jedem Falle einfach dadurch ausgeführt, dass das Salz in einem tarirten Tiegel abgewogen, in demselben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, zur Trockne gebracht, geglüht und das hinterbliebene Indiumoxyd gewogen wurde.

I. Das Salz war zwischen Filtrirpapier gepresst worden und hatte dann etwa 2 Stunden über Schwefeläure gelegen:

1,2551 Gr. gaben: 0,4950 InO = 0,4085 Indium.

Die Formel des wasserfreien neutralen Salzes verlangt: 39,05%. — Gef. 32,55% Indium. Es hatte demnach dem verwendeten Salze noch überschüssige Essigsäure angehaftet.

II. Die Krystalle waren zur Befreiung von anhängender Säure mit Aether-Alkohol gewaschen, und hatten dann eine Nacht über Schwefelsäure gelegen. Der Geruch nach Essigsäure war trotz des mehrfachen Waschens immer noch bemerkbar.

0,2582 Gr. des Salzes gaben: 0,1315 InO = 0,1085 Indium.

Ber. 39,05%. — Gef. 42,03% Indium.

Hier wurde der Indiumgehalt schon zu hoch gefunden; das Salz hatte schon einen Theil seiner basischen Säure abgegeben.

III. Um zu constatiren, ob der Verlust an Säure schon durch blosses Liegen über Schwefelsäure stattfände, wurde eine zweite Portion desselben Salzes, welches zur zweiten Analyse gedient hatte, noch einen Tag länger über Schwefelsäure liegen gelassen, und dann analysirt.

0,1014 Gr. gaben: 0,0529 Gr. InO = 0,0437 Gr. Indium.
Ber. 39,05%. — Gef. 43,05% Indium.

Das Resultat beweist in der That eine weitere, wenn auch nicht bedeutende Abgabe von Essigsäure.

IV. Um zu sehen, wie weit man die Abgabe der Essigsäure treiben könne, wurde das Salz, nachdem es mit Aether mehrmals gewaschen, im Luftbade bei allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet. — Ich begann bei 30—40° und beobachtete bei sehr allmählichem Erhöhen bis auf 160° eine fortdauernde Gewichtsabnahme, die sich schliesslich auf mehrere Decigramme belief. Als bei 160° das Salz anfing, ein wenig gelb zu werden, wurde es analysirt.

0,4431 Gr. gaben: 0,3883 Gr. InO = 0,3205 Indium.

Bei gänzlicher Umwandlung in Oxyd müsste erhalten sein 82,53%. — Gef. 72,32% Indium.

V. Das Salz wurde nun längere Zeit auf 180° erhitzt, wobei schliesslich das Gewicht sich nur noch sehr wenig veränderte.

0,2563 Gr. gaben: 0,2430 InO = 0,2005 Indium.
Auf InO ber. 82,53%. — Gef. 78,25% Indium.

Diese Analysen zeigen, dass das Salz, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr zersetzbar, unter 200° C. den grössten Theil seiner Säure, aber schwer den ganzen Gehalt, verliert. Eine Probe des zur vierten Analyse verwendeten Salzes zeigte beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen nur eine ganz geringe und vorübergehende Verkohlung, und hinterliess schliesslich ein völlig weisses, sehr lockeres Indiumoxyd in der Form des essigsauren Salzes.

Schwefelsaures Kalium-Indium.

Ein solches Doppelsalz versuchte ich, durch Eindampfen einer gemischten Lösung der beiden Sulfate zu erhalten. Aus der concentrirten Lösung schieden sich allmählich Krystallschollen ab, welche sich umkrystallisiren liessen. Zwei verschiedene

Mengen, von verschiedenen Krystallisationen herrührend, gaben aber bei vollständiger Analyse, weder unter einander, noch mit einer einfachen Formel übereinstimmende Resultate, so dass man es jedenfalls mit Gemischen zweier verschiedener Doppelsalze, in denen Indium und Kalium in verschiedenem Verhältniss enthalten sind, zu thun hatte. In beiden Fällen wurde mehr als 1 Aequivalent Indium auf 1 Aequivalent Kalium gefunden, was bei der Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfates, und der Zerfliesslichkeit des Indiumsulfats immerhin bemerkenswerth erscheint.

Chlorammonium-Chlorindium.

Gleiche Aequivalente Indiumoxyd und Salmiak wurden in Salzsäure gelöst, und die saure Lösung durch Eindampfen concentrirt. Beim Erkalten schieden sich kleine, glänzende Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren völlig farblos erschienen. Sie sind leicht löslich, ohne aber aus der Luft Wasser anzuziehen, so dass sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahren.

Bei der Analyse gab:

0,3564 Gr. des Salzes: 0,1442 InO = 0,1190 Indium.
0,7441 AgCl = 0,1841 Chlor.

Hieraus leitet sich die Formel ab:

$$4NH_4Cl.3InCl_2 + 2H_2O.$$

		Ber.	Gef.
3In:	226,8	32,88%	33,39%.
$4NH_4$:	72,0	10,44 „	—
10Cl:	355,0	51,46 „	51,65 „
$2H_2O$:	36,0	5,22 „	—
$4NH_4Cl.3InCl_2 2aq$:	689,8	100,00%	

Chlorkalium-Chlorindium.

Löst man Chlorkalium und eine äquivalente Menge Indiumoxyd in wässriger Salzsäure, und dampft die Lösung zur Krystallisation ab, so scheiden sich zuerst Würfel von blossem Chlorkalium aus. Aus der Mutterlauge von diesen erhält man darauf nach starkem Eindampfen das Doppelsalz, zunächst in kleinen, dünnen, rhombischen Tafeln, welche die Mutterlauge vollständig erfüllen, so dass sie einen Brei bilden. Lässt man die Tafeln aber mit der Lauge einen Tag und länger stehen,

so wandeln sie sich allmählich in derbe, wohlausgebildete, achtseitige Säulen um, welche in der Mutterlauge zerstreut liegen, während diese wieder vollkommen flüssig geworden ist. — Nach dem Obigen ist es zur Darstellung zweckmässiger, gleich von vorn herein mehr als die äquivalente Menge an Chlorindium zu verwenden. Aber selbst wenn dies geschieht, ist das Doppelsalz sehr schwer von einem Ueberschuss an Chlorkalium frei zu erhalten, und es ist dies selbst nicht der Fall, wenn man es mit ziemlich grossen Krystall-Individuen zu thun hat. Freilich kommt diesem Umstande wohl die Neigung der Säulen entgegen, zu Gruppen zusammenzuwachsen, in denen natürlich die einzelnen nicht nach allen Seiten regelmässig ausgebildet sein können.

Die achtseitigen Säulen scheinen dem quadratischen Systeme anzugehören; ausser den Prismen bemerkt man an ihnen regelmässig die grade Endfläche, und dann und wann kleine, sehr glänzende Pyramidenflächen. Die Hauptflächen besitzen keinen starken Glanz, die Krystalle sind weiss, meist nur durchscheinend, und leicht in Wasser löslich. Ihre Formel ist: $2KCl.InCl_2 + H_2O$. Dieselbe konnte, wegen des Mitkrystallisirens von überschüssigem Chlorkalium, erst aus drei Analysen geschlossen werden, die mit Portionen von verschiedenen Krystallisationen her ausgeführt wurden.

I. Analyse. 0,5966 Gr. des Salzes wurden erst im Luftbade bei allmählich gesteigerter Temperatur, schliesslich auf einer ganz kleinen Flamme direct erhitzt. Das Gewicht, welches überhaupt sehr rasch constant wurde, nahm bei der letztern Operation nicht mehr ab.

Das Salz gab auf diese Weise ab: 0,0257 Gr. Wasser.

Ferner wurden erhalten: 1,1006 AgCl = 0,2726 Chlor.
0,1331 InO = 0,1098 Indium.

II. Analyse. 0,4304 Gr. Salz gaben:
0,0221 Gr. Wasser.
0,7900 Gr. AgCl = 0,1954 " Chlor.
0,1195 " InO = 0,0986 " Indium.

III. Analyse. Diesmal wurden ziemlich grosse und wohlausgebildete Krystalle verwendet, von denen freilich meist einige zu Gruppen verwachsen waren. Es wurde auch eine

Kaliumbestimmung gemacht, doch ging leider beim Vertreiben der freien Schwefelsäure vom schwefelsauren Kalium durch Spritzen ein wenig verloren. Trotzdem ersieht man aus der Kaliumbestimmung, dass die Unregelmässigkeiten des Resultates wirklich in der Zusammensetzung der analysirten Salzproben ihren Grund haben.

0,7201 Gr. Salz gaben: 0,0359 Gr. Wasser,
1,3247 Gr. AgCl = 0,3277 = Chlor,
0,1914 = InO = 0,1580 = Indium,
(0,4257 = K_2SO_4 = 0,1908 = Kalium).

Die zweite Analyse weist mit ziemlicher Bestimmtheit auf die Formel: $2KCl.InCl_2 + H_2O$, wie die folgende Zusammenstellung beweist:

		Berechnet	Gefunden. I.	II.	III.
2K:	78,0	24,87%	—	—	(26,50%)
4Cl:	142,0	45,28 =	45,69%	45,40%	45,51 =
In:	75,6	24,11 =	18,40 =	22,91 =	21,94 =
H_2O:	18,0	5,74 =	4,31 =	5,13 =	4,98 =
$2KCl.InCl_2 + H_2O$:	313,6	100,00%	—	—	(98,93%)

Die Abweichungen der Resultate der drei Analysen von den berechneten Zahlen und unter einander erklären sich einfach und ungezwungen durch die Annahme, dass allen drei analysirten Portionen des Salzes verschiedene Mengen von Chlorkalium beigemengt waren. Die Procentzahl des Chlors bleibt eine ziemlich ungeänderte wegen der fast gleichen Aequivalent-Zahlen des Indiums und Kaliums, und wegen des geringen Wassergehalts des Salzes. Die Schwankungen in den Procentzahlen des Wassers und des Indiums aber stimmen völlig mit dieser Annahme überein. Giebt man dieselbe als richtig zu (und auch die Kaliumbestimmung spricht trotz des Verlustes dafür), so lässt sich aus den gefundenen Zahlen berechnen, wie viel Chlorkalium, und wie viel des Doppelsalzes jedes Mal in der analysirten Mischung enthalten war. Man kann nämlich, unter der Voraussetzung richtiger Indiumbestimmungen, aus einer jeden solchen Bestimmung berechnen, wieviel des Doppelsalzes von obiger Formel der gefundenen Indiummenge entspricht; also wieviel von demselben die analysirte Mischung enthielt; der Rest ist dann Chlorkalium.

Man kann ferner berechnen, wieviel Chlor in diesem Reste steckt, und nach Abzug dieser Grösse von der ganzen gefundenen Chlormenge, erhält man diejenige Chlormenge, welche in der zur Analyse gekommenen Menge des Doppelsalzes enthalten war. — Der gefundene Wassergehalt gehört natürlich ganz dem Doppelsalze an. — Man kann dann die Wasser- und die Chlormenge, welche auf das Doppelsalz kommen, in jedem Falle auf 100 berechnen, und so noch die wirklichen Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes ermitteln. (Natürlich nicht die des Indiums, da ja die theoretische Menge desselben als Basis der ganzen Berechnung dient.) — Beim Chlor ist zu bemerken, dass sich der ganze, etwa bei der Analyse begangene Fehler auf die Menge wirft, welche im Doppelsalze enthalten war, so dass eine Uebereinstimmung der Zahlen, auf diesem Wege gefunden, um so beweisender ist.

I. Analyse. Da in 100 Th. des Doppelsalzes nach der Formel 24,11% Indium enthalten sind, so entsprechen die gefundenen 18,40% Indium: 76,32 Theilen des Doppelsalzes.

Analysirt wurde daher eine Mischung aus:

76,32% Doppelsalz,
23,68 = Chlorkalium.
100,00%

In 76,32 Theilen Doppelsalz sind: 4.31 Th. = 5,65% Wasser.

Die Mischung enthielt: 45,69 Theile Chlor.
23,68 Th. KCl enthalten: 11,28 = =
76,32 Th. Doppelsalz enthalten: 34,41 Th. = 45,09% Chor.

II. Analyse. 22,91 Th. gefundenen Indiums entsprechen: 95,03 Theilen Doppelsalz.

Demnach enthält das analysirte Gemenge:

95,03% Doppelsalz,
4,97 = Chlorkalium.
100,00%

95,03 Th. Doppelsalz gaben: 5,13 Th. = 5,40% Wasser.

Die Mischung enthielt: 45,40 Theile Chlor.
4,97 Th. KCl enthalten: 2,37 = =
95,03 Th. Doppelsalz enthalten: 43,03 Th. = 45,28% Chlor.

III. Analyse. 21,94 Th. gefundenen Indiums entsprechen: 91,01 Theilen Doppelsalz.

Die analysirte Mischung enthielt daher:

91,01% Doppelsalz,
8,99 » Chlorkalium.
100,00%

91,01 Th. Doppelsalz gaben: 4,98 Th. = 5,47% Wasser.
Die Mischung enthielt: 45,51 Th. Chlor.
8,99 Th. KCl enthalten: 4,28 » »
91,01 Th. Doppelsalz enthalten: 41,23 Th. = 45,30% Chlor.

Die Procentzahl des Kaliums lässt sich in ähnlicher Weise aus der Menge des beigemengten Chlorkaliums (bei III) bestimmen. Sie sei, obwohl fehlerhaft wegen der mangelhaften Kaliumbestimmung, mit angeführt.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes, wie sie sich auf diese Weise herausstellen; die Zahlen für das Indium sind natürlich die theoretischen:

		Berechnet	Gefunden.		
			I.	II.	III.
2K:	78,0	24,87%	—	—	(23,94%)
In:	75,6	24,11 »	24,11%	42,11%	24,11 »
4Cl:	142,0	45,28 »	45,09 »	45,28 »	45,30 »
H_2O:	18,0	5,74 »	5,65 »	5,40 »	5,47 »
$2KCl.InCl_2 + H_2O$:	313,6	100,00%	—	—	(98,82%)

Chlorindium-Chlorlithium,

auf ähnliche Weise erhalten, wie die beiden andern Doppelchloride. Es bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die aber äusserst zerfliesslich sind, und deren Analyse daher unterblieb.

Cyankalium-Cyanindium.

Man erhält eine Lösung, welche dieses Salz enthält, wenn eine Indiumlösung mit Cyankalium versetzt wird, bis zur Auflösung des anfänglich entstandenen Niederschlages. Es wurde eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Indium verwendet, und nachdem die Lösung in Cyankalium gebildet, der grösste Theil des schwefelsauren Kaliums durch absoluten Alkohol herausgefällt. — Die Lösung lässt sich nicht zur Krystallisation eindampfen, da sie, wie unten näher besprochen wird, hierdurch vollständig, theilweise schon durch gelindes Erwärmen, zersetzt wird, unter Abscheidung des Indiums als

Hydroxyd. — Aber auch beim freiwilligen Verdunsten unter der Luftpumpe wird sie zersetzt. Nach mehreren Tagen entstand auf diese Weise ein weisser, krystallinischer Bodensatz, der in kaltem Wasser unlöslich war. Derselbe enthielt gar kein Kalium, selbst spectralanalytisch nicht nachweisbar; dagegen, nachdem die Lösung etwa drei Tage unter der Luftpumpe gestanden hatte, fast alles Indium, so dass Schwefelammon in der Flüssigkeit nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag hervorbrachte. Er enthielt ferner keine Schwefelsäure und kein Cyan, er muss daher ein Zersetzungsproduct der Blausäure enthalten, etwa ein basisches ameisensaures Indiumsalz. Zur näheren Untersuchung stand keine genügende Quantität zu Gebote.

Reactionen der Indiumverbindungen.

Alle Verbindungen des Indiums ertheilen, mit Salzsäure befeuchtet, der Flamme des Bunsen'schen Brenners eine lebhaft violettblaue Färbung. Das Spectrum dieser Flamme zeigt besonders eine characteristische blaue Linie von etwas stärkerer Brechbarkeit als die blaue Strontiumlinie. Es ist oben Ausführlicheres darüber mitgetheilt worden. — Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda geschmolzen, geben sie das Metall in Gestalt weisser, sehr weicher Kügelchen. Aus diesen entsteht im Oxydations-Feuer ein hellgelber Beschlag, der in der Hitze vorübergehend dunkel ist, und sich durch die Reductionsflamme nur schwierig forttreiben lässt. — Mit Kobaltlösung befeuchtet, geben Indiumverbindungen, vor dem Löthrohre erhitzt, keine characteristische Färbung. Ebenso wenig ertheilen sie solche den Glasflüssen.

In den Auflösungen der Indiumsalze bringen die gewöhnlichen Reagentien folgende Veränderungen hervor:

Kali und Natron erzeugen einen weissen Niederschlag von Indiumhydroxyd, welcher sich im Ueberschusse löst. Die Lösung trübt sich bald. — Widersprechende Angaben, welche über diese Fällung vorliegen, habe ich dahin entschieden, dass allerdings das so eben angeführte Verhalten das richtige ist; ferner aber, dass durch Kochen die Abscheidung des Hydroxydes aus der alkalischen Lösung sofort erfolgt, und dass ein Gleiches durch Zusatz von Salmiak bewirkt wird. In Salmiak haltigen Lösungen findet daher eine Auflösung durch den Ueberschuss des Reagens gar nicht statt.

Ammon fällt ebenfalls Hydroxyd, im Ueberschuss völlig unlöslich. — Weinsäure verhindert diese, wie die vorige Fällung.

Schwefelwasserstoff fällt nur aus neutraler, oder aus schwach saurer und stark verdünnter Lösung gelbes Schwefelindium. Aus einer stark sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung fällt das Sulfid beim Verdünnen. Genaue Untersuchungen über die Grenze der Fällbarkeit bei Anwesenheit freier Mineralsäuren hat Winkler in seiner letzten Abhandlung*) bekannt gemacht. — Aus essigsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff alles Indium als gelbes Schwefelmetall; aus alkalischer als weisses Hydrosulfid.

Schwefelammon (gelbes und farbloses) fällt ebenfalls weisses, voluminöses Hydrosulfid, auch aus weinsaurer Lösung. Der Niederschlag ist beim Erwärmen in gelbem Schwefelammon löslich, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Gelbes Schwefelindium wird durch Kochen mit Schwefelammon nur sehr theilweise gelöst; das Gelöste scheidet sich nach dem Erkalten sehr langsam als weisses Hydrosulfid ab. — Farbloses Schwefelammon fand ich nicht fähig, beim Erwärmen das Hydrosulfid zu lösen.

Kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammonium fällen kohlensaures Indium, im Ueberschuss der ersteren unlöslich, löslich im Ueberschuss des letzteren Fällungsmittels. Aus der Lösung wird es durch Kochen wieder gefällt.

Durch die Bicarbonate der Alkalien entsteht ein ähnlicher Niederschlag unter Kohlensäureentwicklung, im Ueberschusse unlöslich.

Kohlensaures Barium giebt eine weisse Fällung, schon nach wenigen Minuten vollständig**).

Phosphorsaures Natrium giebt ebenfalls einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Oxalsäure und deren Salze fällen aus concentrirten, neutralen Indiumlösungen einen krystallinischen Niederschlag, der sich allmählich ausscheidet. Die Fällung ist nicht vollständig, und bleibt in verdünnten Lösungen aus.

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 294.
**) Ebend. 95, 417.

Saures chromsaures Kalium giebt keine Fällung; neutrales chromsaures Kalium aus neutraler Lösung einen gelben Niederschlag. Ich kann hinzufügen, dass derselbe in Essigsäure löslich ist.

Essigsaures Natrium fällt aus einer neutralisirten Lösung beim Kochen das Indium vollständig als basisches Salz.

Unterschwefligsaures Natrium*) fällt bei gleicher Behandlung aus neutraler Lösung ein Gemenge von Schwefel und schwefligsaurem Salz, welches letztere sich bei längerem Kochen in basisch schwefelsaures Indium verwandelt. Aus saurer Lösung fällt auf diese Weise ein Theil des Indiums als gelbes Sulfid, während das meiste in Lösung bleibt; aus essigsaurer Lösung wird Alles als basisches Sulfat gefällt.

Ferrocyankalium fällt weisses Ferrocyanindium; Ferricyankalium und sulfocyansaures Kalium geben gar keine Reaction. Ebenso wenig eine Lösung von Gerbsäure.

Zink schlägt aus den Lösungen metallisches Indium in Gestalt weisser, glänzender Blättchen nieder.

Ich kann diesen Reactionen der Indiumsalze noch die folgenden hinzufügen:

Gegen ameisensaures und bernsteinsaures Natrium verhalten sich die neutralisirten Lösungen genau wie die der Eisenoxydsalze; die Fällung durch das erstere Reagens beginnt schon in der Kälte.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Lösungen zu den Alkalisulfureten:

Kaliumhydrosulfid, erhalten durch vollständiges Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, fällt aus ihnen Indiumhydrosulfid, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Das Kaliummonosulfid hingegen, welches erhalten wird durch Sättigen einer gewissen Menge Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, und Hinzufügen der gleichen Menge reiner Kalilauge, fällt zuerst aus sauren Lösungen gelbes Schwefelindium, welches aber von einem Ueberschuss des Reagens zu

*) Journ. f. pr. Ch. 95, 415.

einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Diese Lösung, welche offenbar ein Kalium-Indiumsulfid enthält, wird durch Essigsäure nicht verändert; durch Zusatz von wenig Salzsäure wird zuerst gelbes Schwefelindium gefällt, das sich in einer weiteren Menge der Säure mit Leichtigkeit auflöst. Schweflige Säure fällt weisses Hydrosulfid, wahrscheinlich mit Schwefel gemengt. — Die Lösung lässt sich kochen, ohne Veränderung zu erleiden. Nach sehr langem Stehen an der Luft scheidet sich in dem Maasse, als das Schwefelalkali sich oxydirt, Schwefelindium aus ihr ab.

Blausäure schlägt aus einer essigsauren Indiumlösung kein Cyanid nieder, was das Indium von dem Zink und Cadmium unterscheidet.

Besonders auffallend aber ist das Verhalten von Indiumlösungen zu Cyankalium. Es entsteht bei Zusatz des letzteren eine weisse Fällung, vielleicht von Cyanindium, die sich leicht im Ueberschuss des Cyankaliums zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung enthält jedenfalls ein Doppelcyanid, welches aber nur sehr geringe Beständigkeit besitzt. Schon durch starke Verdünnung trübt sich die Lösung nach einiger Zeit; rascher geht dies bei gelindem Erwärmen, und durch Kochen erreicht man schon in kurzer Zeit die vollständige Abscheidung alles gelösten Indiums als Hydroxyd. Dasselbe ist nur weiss, wenn mit stark verdünnter Lösung gearbeitet wurde; war dies nicht der Fall, so ist es bräunlich durch Zersetzungsproducte der Blausäure. Die Fällung ist eine ganz vollständige. Selbst spectralanalytisch liess sich in dem Verdampfungsrückstande des Filtrates kein Indium mehr nachweisen. Man könnte meinen, dass hierdurch die Anwesenheit des Indiums noch nicht mit Sicherheit dargethan sei, da die Gegenwart so grosser Mengen Kaliums im Spectroskope ein bedeutendes helles Feld erzeugt, dessen violetter Theil besonders deutlich hervortritt. Doch überzeugte ich mich durch einen besonderen Versuch, dass durch Benetzen eines Platindrahtes, der eine grosse Menge einer Kaliumverbindung enthielt, mit einer sehr verdünnten Indiumlösung, die blaue Linie, selbst auf dem matteren blauen Grunde noch mit der grössten Schärfe hervortritt. — Auch nachdem aus dem Cyankalium haltenden Filtrate, nach starkem Einengen, das meiste Kalium durch Weinsäure entfernt

war, konnte in ihm spectralanalytisch kein Indium nachgewiesen werden. — Das Indium kann daher durch diese, für dasselbe so characteristische Reaction aus einer Lösung vollständig entfernt werden, und dient dieselbe, wie unten näher auseinander gesetzt werden wird, zur quantitativen Trennung desselben vom Eisen. — Der erhaltene, gallertartige, weisse Niederschlag enthält kein Cyan, und hinterlässt beim Glühen reines Indiumoxyd. Er ist daher Indiumhydroxyd, was er schon durch sein Aeusseres verräth.

Das eigenthümliche Verhalten einer neutralen Auflösung von Indiumhydroxyd in Weinsäure wurde schon oben erörtert (Seite 33).

Bestimmung und Scheidung des Indiums.

Die Form, in der man das Indium in seinen Verbindungen, oder in Erzen, bestimmt, ist das Oxyd. Man erhält dasselbe durch Glühen des Hydrates, welches durch Ammon aus den Lösungen gefällt worden ist. Das Hydrat setzt sich leicht und rasch ab, und lässt sich gut filtriren und mit heissem Wasser auswaschen, wenn die Lösung vor der Fällung zum Sieden erhitzt war, und ein grosser Ueberschuss von Ammon hinzugegeben wurde. Nach dem Glühen erhält man das Oxyd in gelblichen, etwas durchscheinenden Stücken, welche spröde sind, und leicht durch Druck in kleinere Stücke zerspringen. Man muss natürlich das getrocknete Hydrat soweit als möglich vom Filter loslösen, das letztere verbrennen, die Asche mit dem abgelösten Theile zusammen glühen und wägen. Um Reduction zu vermeiden, dürfte es gut sein, vor dem Glühen mit ein paar Tropfen Salpetersäure zu befeuchten. — Bei der Filterverbrennung bemerkte ich stets eine sehr lebhafte Blaufärbung der Flamme, welche in einer Reduction und Verflüchtigung von Indium ihren Grund hat. Ich verfuhr daher zur Ueberführung des Hydrates in Oxyd auf andere Weise. Das ausgewaschene Hydrat wurde auf dem Filter in heisser Salpetersäure gelöst, was leicht und schnell geschieht, indem man aus einer kleinen Spritzflasche die heisse Säure darauf spritzt. Es ist dies ohne Unbequemlichkeit ausführbar, wenn man das Mundstück mit einem langen, dünnen Kautschukschlauche versieht, und nach einmaligem kurzen Hineinblasen, durch Zusammenkneifen desselben dem Strahle die erforderliche Kraft ertheilt. Nachdem durch heisses Wasser das Filter völlig ausgesüsst, was schnell

und leicht von statten geht, wird die erhaltene Lösung in einer Porzellanschale beinahe eingedampft, alsdann mit heissem Wasser in einen tarirten Platintiegel gespühlt, in welchem sie nun völlig zur Trockne verdampft wird. Der Rückstand von salpetersaurem Indium wird durch Glühen in Oxyd verwandelt. Man erhält auf diese Weise das Oxyd in Gestalt eines lichtgelben, dichten Pulvers, und kann es leicht ohne Verlust wägen. — Die ganze Operation erfordert, bei zweckmässiger Anordnung, nur einige Stunden. Am raschesten, und dabei völlig sicher geschieht das Eindampfen des Nitrates im Platintiegel auf folgende Weise: Man setzt denselben auf ein Drahtdreieck, welches auf dem Rande eines Sandbades ruht, derart, dass der Tiegel mit letzterem nicht in Berührung kommt, und erhitzt das Sandbad direct durch die Flamme. Spritzen tritt hierbei niemals ein, wenn man nur gegen Ende, sobald der Inhalt des Tiegels beinahe trocken geworden, das Feuer etwas mässigt, und schliesslich den Tiegel mit dem Deckel bedeckt. — Noch leichter und schneller gelingt das Ganze natürlich, wenn zum Eindampfen, an Stelle der Porzellanschale, eine kleine Platinschale zu Gebote steht, in welcher das Nitrat gleich geglüht und gewogen werden kann.

Um die Zuverlässigkeit der Bestimmung des Indiums als Oxyd zu prüfen, wurde versucht, wie sich diese Verbindung, die aus dem Hydrate erhaltene sowohl, als die aus dem Nitrat entstandene, gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure verhält.

I. Versuch. Indiumoxyd wurde durch Glühen des Hydrates dargestellt, und nachdem es eine halbe Stunde im Exsiccator gestanden, gewogen. Sein Gewicht betrug: 0,5541 Gr. — Sodann, nachdem es mehrere Stunden einem Strome feuchter Kohlensäure ausgesetzt gewesen: 0,5559. — Es wurde darauf in einer Atmosphäre feuchter Kohlensäure stehen gelassen, und wog: 0,5555 Gr. — Schliesslich wurde es im Tiegel in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, und der Rückstand geglüht. Es wurden erhalten: 0,5527 Gr. Indiumoxyd.

II. Versuch. Indiumoxyd, aus Nitrat frisch bereitet, wurde ebenfalls gewogen, nachdem es eine halbe Stunde im Exsiccator gestanden. Es wog: 0,3536 Gr. — Es wurde sodann während einer Nacht in einer Atmosphäre trockner Kohlensäure stehen gelassen. Sein Gewicht betrug hierauf: 0,3538.

— Endlich wurde es mehrere Stunden lang einem Strome feuchter Kohlensäure ausgesetzt, und wog alsdann: 0,3538 Gr.

Es sei bemerkt, dass das Oxyd vor jeder Wägung, nachdem es der Einwirkung der feuchten Kohlensäure ausgesetzt war, in jedem der beiden Versuche etwa eine halbe Stunde über Schwefelsäure gestellt wurde, um wenigstens die Hauptmenge des etwa aufgenommenen Wassers zu entfernen. Die Versuche zeigen, dass das Indiumoxyd nur geringe Neigung besitzt, Kohlensäure und Wasser direct aus der Luft aufzunehmen, so dass es wohl als eine zuverlässige Form für die Wägung betrachtet werden kann. Das aus Nitrat bereitete zeigt jedenfalls eine grössere Constanz des Gewichtes, als das aus dem Hydrat erhaltene, so dass vielleicht auch aus diesem Grunde die oben mitgetheilte Bestimmungsart der einfacheren, durch Glühen des Hydrates, vorzuziehen sein dürfte. Das durch Glühen des Nitrates erhaltene Oxyd wurde noch besonders auf einen Rückhalt an Salpetersäure geprüft, und gab nicht die geringste Reaction. Schon bei Rothgluth, wie sie die Flamme eines Bunsen'schen Brenners giebt, wird daher das salpetersaure Indium leicht und vollständig in Oxyd verwandelt. Man kann übrigens durch das Auftreten rother Dämpfe die beginnende Zersetzung erkennen, deren Ende ebenso durch das plötzliche Ausbleiben der Dämpfe gekennzeichnet ist.

Bei der Scheidung des Indiums von andern Metallen ist die eigenthümliche Stellung zu berücksichtigen, welche dasselbe diesen gegenüber einnimmt. Es steht gewissermaassen als vermittelndes Glied zwischen verschiedenen Hauptgruppen derselben da. Sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff weist ihm einen Platz auf der Grenze zwischen den fällbaren und den nicht fällbaren Metallen an, sodass es durch dieses Reagens nur von denjenigen mit Schärfe getrennt werden kann, welche auch aus stark saurer Lösung vollständig fallen, also insbesondere von den negativsten Metallen.

Von Blei, dessen Fällung aus stark saurer Lösung schwer eine vollständige ist, kann man es scharf nur durch das oben (bei der Reindarstellung) genauer beschriebene Verfahren trennen: durch Eindampfen der schwefelsauren Lösung, Abrauchen der freien Schwefelsäure, und Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Schwefelsäure.

Obwohl das Indium seinem Verhalten im Allgemeinen und der Natur seiner Verbindungen nach die meiste Analogie mit dem Zink und Cadmium zeigt, so gleicht doch das Verhalten seiner Lösungen in gewissen Reactionen auffallend den Lösungen der Sesquioxydsalze. Die Fällbarkeit durch kohlensaures Barium (welche freilich auch den Salzen des Cadmiums und mehrerer anderer Schwermetalle zukommt) und durch bernsteinsaures Natrium, die Ausscheidung basischer Salze beim Kochen der neutralisirten Lösungen mit essigsaurem und ameisensaurem Natrium zeigen eine offenbare Verwandtschaft des Indiums mit dieser Gruppe von Metallsalzen. Diese Fällungen, besonders die Abscheidung durch essigsaures Natrium*) in der Siedhitze, und durch kohlensaures Barium**) (Winkler) können mit bestem Erfolge benutzt werden zur Trennung von solchen Metallen, von welchen es aus den obigen Gründen durch Schwefelwasserstoff nicht wohl geschieden werden kann, insbesondre von Zink und Cadmium, auch von Mangan, Nickel und Kobalt. — Zur Scheidung von den alkalischen Erden und den Alkalien dient am einfachsten die Fällung durch Ammon; bei Scheidung von den ersteren natürlich unter Kochen zur Vertreibung des überschüssigen Reagens; von Magnesium unter Zusatz von Salmiak.

So bleibt denn nur die Trennung von der Gruppe der Sesquioxydsalze, welche einige Schwierigkeit bereitet, eben wegen jener Grenzstellung, nach welcher das Indium, in seinem sonstigen Verhalten der Zink- und Cadmiumgruppe angehörend, grade in allen den Reactionen, welche seine vollständige Abscheidung bewirken, mit den Metallen der Sesquioxydsalze übereinstimmt.

Von diesen macht indessen nur das Eisen ernstliche Schwierigkeit, da Chromoxyd sich leicht in eine Salzreihe von ganz andern analytischen Eigenschaften überführen lässt, während die Thonerde durch die Beständigkeit ihrer Lösung in Natronlauge, oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung leicht getrennt werden kann. Diese Scheidungsmethode etwa auch für das Eisen anzuwenden, ist nach den Erfahrungen, welche bei der Darstellung des Indiums mitgetheilt wurden, nicht zulässig.

---

*) Journ. f. pr. Ch. 94, 3.
**) Ebend.

Bevor ich aber auf die Methode der Trennung von diesem Körper näher eingehe, will ich erst das Verhalten zu einem sehr gebräuchlichen Reagens erörtern, welches bei analytischen Arbeiten leicht in Betracht kommen könnte, und das mir daher einer genaueren Untersuchung zu bedürfen schien. Es ist:

Die Fällbarkeit des Indiums als Hydrosulfid durch Schwefelammon.

Aus den Indiumlösungen wird, wie bekannt, durch Schwefelammon Indiumhydrosulfid gefällt, welches beim Erwärmen in diesem Reagens sich löst, und sich beim Erkalten wieder abscheidet. Da ich oftmals beobachtete, dass die Auflösung schon bei ziemlich geringer Temperaturerhöhung erfolgt, so lag die Vermuthung nahe, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur das Lösungsvermögen des Schwefelammons für das Hydrosulfid nicht grade gleich Null sein möchte. Ich stellte daher zunächst einen qualitativen Versuch an: das Filtrat von dem gefällten Hydrosulfide wurde zur Zersetzung des Schwefelammons mit Salpetersäure gekocht, und nach dem Absitzen des ausgeschiedenen Schwefels filtrirt. Aus der stark eingeengten salpetersauren Lösung wurde durch Ammon ein sehr geringer Niederschlag erhalten, der im Spectralapparat deutlich die blaue Indiumlinie zeigte. Es war daher wünschenswerth, zu erfahren, ob diese, immerhin geringe Löslichkeit auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine so beträchtliche sei, dass sie die quantitative Abscheidung des Indiums durch Schwefelammon über das Maass der gewöhnlichen Fehlergrenze hinaus beeinträchtige. Ich prüfte in dieser Hinsicht sowohl das Verhalten des gelben, wie das des farblosen Schwefelammons.

I. Löslichkeit des Indiumhydrosulfids in gelbem Schwefelammon (Ammoniumhydrosulfid).

0,2608 Gr. Indiumoxyd wurden in Salzsäure gelöst, und die Lösung, nach Uebersättigung mit Ammon, durch gelbes Schwefelammon gefällt. Nachdem sie einige Stunden gestanden, so dass sich der Niederschlag genügend abgesetzt hatte, wurde er abfiltrirt, und auf dem Filter noch eine Zeit lang mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen. Er wurde hierauf vollständig vom Filter in ein Becherglas gebracht, in Salzsäure gelöst, und die Lösung zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit etwas Salpetersäure gekocht. Nach dem Filtriren wurde sie hierauf mit Ammon gefällt, und das ausgeschiedene

Indiumhydroxyd in gewohnter Weise bestimmt. Es wurde auf diese Weise erhalten: 0,2577 Gr. Indiumoxyd. — Der Verlust beträgt also: 0,0031 = 1,15 % des angewandten Oxydes. Das schwefelammonhaltende Filtrat von dem gefällten Hydrosulfide blieb drei Tage lang stehen, nach welcher Zeit sich aus ihm sehr unbedeutende Flocken von Hydrosulfid abgesetzt hatten. Sie wurden abfiltrirt, das Filtrat zur Verdampfung des meisten Schwefelammons zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Salpetersäure zur völligen Zerstörung desselben gekocht, und die entstandene Lösung nach dem Filtriren mit Ammon gefällt. Der erhaltene Niederschlag von Indiumhydroxyd war so gering, dass man ihn erst nach längerem Stehen als unbedeutende Flocken am Boden bemerkte. Also auch durch längeres Stehen war die Abscheidung des Hydrosulfids noch keine absolute. Die Differenz schien zu gering, um das in Lösung gebliebene, besonders da es nun noch in zwei Theile getheilt war, zu bestimmen; es musste genügen, selbst auf nassem Wege die Anwesenheit von Spuren von Indium in der Lösung nachgewiesen zu haben.

II. Löslichkeit des Indiumhydrosulfides in farblosem Schwefelammon (Ammoniumsulfid).

0,3082 Gr. Indiumoxyd wurden gelöst und mit Ammon und farblosem Schwefelammon gefällt, welches frisch bereitet worden war durch Sättigen von Ammonflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und Hinzufügen der gleichen Menge reiner Ammonflüssigkeit. Das erhaltene Hydrosulfid wurde eine Zeit lang mit einem Waschwasser gewaschen, dem etwas farbloses Schwefelammon zugesetzt war, sodann genau wie im ersten Falle gelöst, durch Ammon wieder gefällt, und das schliesslich erhaltene Indiumoxyd bestimmt. Es wog: 0,3058 Gr. Der Verlust beträgt: 0,0024 = 0,78 % des angewandten Oxydes. — Aus dem Filtrate, das sich nach längerem Stehen gelb färbte, schied sich nichts ab; es wurde nach einigen Tagen genau wie im ersten Falle behandelt, und auch diesmal durch Ammon ein sehr geringer Niederschlag von Indiumhydroxyd erhalten. Nach dem Absitzen wurde die Flüssigkeit von dem Niederschlag abgegossen, und derselbe durch Kochen mit gelbem Schwefelammon in Lösung geführt; beim Erkalten schied er sich als weisses Hydrosulfid ab, so dass er also ganz zweifellos aus Indiumhydroxyd bestand.

Diese Versuche beweisen, dass in der That schon bei gewöhnlicher Temperatur Spuren von Indiumhydrosulfid von Schwefelammon, sowohl dem gelben, als dem farblosen, gelöst werden. Freilich sind sie so gering, dass sie vielleicht für viele Analysen, besonders bei Anwendung des farblosen Schwefelammons, vernachlässigt werden können. Aber bei sehr genauen Arbeiten dürfen diese Reagentien natürlich zur Abscheidung des Indiums nicht benutzt werden. Die nicht ganz vollständige Fällbarkeit durch Ammoniumsulfid mag wohl, da dieses Reagens auch in der Hitze das Indiumhydrosulfid nicht löst, ihren Grund haben in beigemengtem Ammoniumhydrosulfid, welches sich ja so rasch bildet durch partielle Zersetzung des frisch bereiteten Reagens. — Hierbei mag bemerkt werden, dass das gelbe Schwefelindium, welches sich vor der Auflösung aus dem Hydrosulfide bei Behandlung mit Salzsäure bildet, durch längeres Kochen mit der verdünnten Säure in eine sehr dichte, ziegelrothe Modification übergeht, in welcher es dem Angriffe selbst der zugesetzten Salpetersäure mit Hartnäckigkeit so lange widersteht, bis durch Eindampfen der Lösung die Säure eine gewisse Concentration gewonnen hat. Dann aber geht es völlig in Lösung mit Hinterlassung von nur wenig freiem Schwefel.

Trennung des Indiums vom Eisen.

Eine rohe Scheidung der beiden Metalle lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Die Entdecker wandten bei der Darstellung des Indiums eine partielle Fällung durch Natriumbicarbonat an, durch welches zuerst das Eisenoxyd aus der Lösung entfernt wird. Die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus neutraler, verdünnter, und aus essigsaurer Lösung; die Auflöslichkeit des Hydrosulfides in Kaliummonosulfid können vielleicht zu demselben Zwecke benutzt werden. Doch ist bei all diesen Methoden an eine analytische Scheidung nicht zu denken. Die einzige Methode, welche nach den bisherigen Erfahrungen für diesen Zweck in Betracht gezogen werden kann, ist die von Winkler aufgefundene Fällung durch kohlensaures Barium, während das Eisen als Oxydulsalz in Lösung bleibt. Ich habe mich schon oben darüber ausgesprochen, dass durch diese Methode nur schwer gute Resultate zu erzielen sind. Quantitative Versuche über ihre Anwendbarkeit zu analytischen Zwecken sind von Winkler, der sie nur zur Rein-

darstellung des Indiums anwandte, gar nicht angestellt worden; auch giebt er selbst an, dass zur Darstellung eines gänzlich eisenfreien Indiums die Operation ein- oder mehrmals wiederholt werden muss*).

Mein Streben war daher schon von Beginn meiner Untersuchungen an auf die Auffindung einer wirklich brauchbaren, einfachen und dabei genauen Scheidungsmethode gerichtet. Die Analogie des Indiums mit dem Cadmium und Zink führte mich auf die Vermuthung, dass sich dasselbe zu Cyankalium und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon wohl ähnlich verhalten würde, wie diese, und in der That fand ich meine Vermuthung bestätigt: Es entsteht durch einen Ueberschuss von Cyankalium eine klare Lösung, aus welcher Schwefelammon weisses Indiumhydrosulfid niederschlägt. Aber obwohl ich mich durch den Versuch überzeugte, dass Eisenlösungen durch Cyankalium wohl in Blutlaugensalz übergeführt werden, welches ja durch Schwefelammon nicht zersetzt wird, so blieben doch die ersten Versuche, dieses Verhalten der beiden Körper zu ihrer Trennung zu verwenden, obgleich oft und unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, fruchtlos. Ich erhielt niemals klare Lösung durch Cyankalium, sobald ich in der Flüssigkeit Eisen- und Indiumsalze gemischt hatte. Alle Versuche, dies auffallende Verhalten grade der gemischten Lösungen zu erklären, blieben ohne Resultat; bis ich endlich viel später Aufschluss hierüber erhielt, als ich, bei einer ganz andern Gelegenheit, die leichte Zersetzbarkeit der durch Cyankalium vermittelten Indiumlösungen, schon durch Temperaturerhöhung, kennen lernte. Da die Bildung des Blutlaugensalzes aus Eisensalzen, wenigstens aus den damals gewöhnlich angewandten Chlorid und Chlorür, durch Cyankalium nur langsam erfolgt, so hatte ich sie durch Erhitzen zu unterstützen gesucht, und dadurch natürlich die Fällung des Indiumhydroxydes bewirkt. Dazu kam die reichliche Ausscheidung von braun gefärbten Zersetzungsproducten der Blausäure, in Folge des anhaltenden Kochens, welche ein Fortsetzen der Versuche ganz unmöglich machte, den eigentlichen Grund des Misslingens aber immer mehr verdunkelte. Diese Zersetzung der Blausäure wird durch die Gegenwart eines Indiumsalzes in einer Lösung auffallend

*) Journ. f. pr. Ch. 102, 276 f.

begünstigt. Kocht man eine Lösung des Indium-Kaliumcyanides, so sieht man sie, in demselben Maasse, wie das Hydroxyd sich ausscheidet, sich bräunen, und bald bildet sich neben dem gefällten Hydroxyde ein starker, schmieriger Niederschlag der braungefärbten Zersetzungsproducte, welcher ein Filtriren fast zur Unmöglichkeit macht. Ein Theil derselben bleibt in der Lösung und ertheilt ihr eine tief rothe, fast schwarze Färbung, welche auch das Filtrat besitzt, wenn man den massenhaften Niederschlag abzufiltriren versucht.

Nachdem ich die Zersetzung der cyankaliumhaltigen Lösung durch Kochen kennen gelernt, nahm ich die früheren Versuche der Trennung wieder auf. Gemischte Lösungen des Indiums und Eisens wurden mit Cyankalium von guter Qualität versetzt. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur löste sich der Anfangs entstandene braune Niederschlag meist zu einer intensiv roth gefärbten Flüssigkeit, welche das Eisen als rothes Blutlaugensalz enthielt. Durch Schwefelammon wurde daraus schneeweisses Indiumhydrosulfid gefällt, welches nach dem Auflösen in Säuren und Oxydiren mit sulfocyansaurem Kalium keine Reaction auf Eisen gab. — Aber die Auflösung der anfänglich gefällten Cyanide im Ueberschuss des Cyankaliums trat keineswegs immer ein. In vielen Fällen blieb auch nach langem Stehen ein bedeutender Niederschlag, welcher viel Indium und Eisen enthielt. Durch Auflösen desselben, nachdem er abfiltrirt und gewaschen, in Salzsäure wurde eine Lösung erhalten, welche in den meisten Fällen nun mit Cyankalium keinen bleibenden Niederschlag mehr gab. Aus der so erhaltenen Auflösung in Cyankalium fällte Schwefelammon in ganz normaler Weise weisses Indiumhydrosulfid. Ich schritt daher nun zu quantitativen Versuchen, in der Hoffnung, die Schwierigkeit rasche und sichere Lösung in Cyankalium zu erhalten, schliesslich noch beseitigen zu können.

I. Versuch. 0,2521 Gr. Indiumoxyd wurden in Salzsäure gelöst, und der Lösung dann Eisenchlorid bis zur starken Gelbfärbung zugefügt. Nach annäherndem Neutralisiren mit Soda wurde Cyankalium hinzugefügt. Der entstandene braune Niederschlag löste sich auch nach mehreren Stunden nur zum Theil zu einer tief rothen Flüssigkeit; ein grosser Theil desselben blieb zurück. Der Rückstand wurde abfiltrirt, gewaschen und dann in Salzsäure gelöst. Cyankalium erzeugte in der so ent-

standenen Lösung einen Niederschlag, der sich aber im Uebermaass vollständig auflöste. Die beiden Cyankalium haltigen Flüssigkeiten wurden nun vereinigt und gemeinsam durch Schwefelammon gefällt. Das gefällte Indiumhydrosulfid wurde, wie in den Versuchen über die Fällbarkeit durch Schwefelammon, in Oxyd verwandelt, und dieses gewogen. Es wurde erhalten: 0,2437 Gr.

Der Verlust ist bedeutend; er beträgt: 0,0084 Gr. = 3,33 % des angewandten Oxydes.

II. Versuch. 0,2587 Gr. Indiumoxyd wurden verwendet, und ganz wie im ersten Versuche gearbeitet. Diesmal war der durch Cyankalium bleibende Rückstand nur unbedeutend. Als er nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst wurde, und zu der Lösung Cyankalium gefügt ward, entstand eine Fällung von Berlinerblau. Auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge verschwand dieselbe, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Die beiden Lösungen in Cyankalium wurden wiederum vereinigt, und durch Schwefelammon gefällt; auch im Uebrigen wie beim ersten Versuche verfahren. Man erhielt: 0,2483 Gr. Indiumoxyd. Der Verlust beträgt: 0,0104 Gr. = 4,02 % des angewandten Indiumoxydes.

Das übereinstimmend mangelhafte Resultat dieser beiden Versuche weist mit Bestimmtheit auf eine Fehlerquelle in der Methode. Es führte mich auf die Vermuthung, dass das gefällte Indiumhydrosulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unerheblich in Schwefelammon löslich sein möchte, und wurde Veranlassung zur Anstellung der mitgetheilten Versuche über diesen Gegenstand. Diese Versuche erklären indessen ein solches Resultat nicht. Die Aufklärung kam wiederum viel später in der Entdeckung der Auflöslichkeit des Hydrosulfides in Kaliummonosulfid (S. 44): Aus dem Ammoniumhydrosulfid und dem im Cyankalium enthaltenen freien Alkali musste sich dieser Körper bilden, und er war die Ursache, weshalb die Fällung eine so unvollkommene gewesen.

Ich versuchte deshalb die Fällbarkeit der Cyankalium haltigen Lösung durch Kochen meinem Zwecke dienstbar zu machen. Durch einen schon angeführten spectroskopischen Versuch überzeugte ich mich von der Vollständigkeit der Fällung. Aber eine wirkliche Aussicht auf Erfolg bot sich erst, als ich bemerkte, dass man der massenhaften Ausscheidung von Zer-

setzungsproducten der Blausäure vorbeugen, ja dieselbe gänzlich verhindern kann, wenn man die Lösung vor dem Kochen mit Wasser verdünnt. So wurde denn schliesslich ein Weg aufgefunden, der allen gewünschten Anforderungen entspricht. Beim ersten Versuche wurde folgendes Verfahren beobachtet: 0,3314 Gr. Indiumoxyd wurden in Salzsäure gelöst, und der Lösung Eisenchlorid hinzugefügt. Durch Cyankalium entstand wiederum keine vollständige Lösung, und es musste daher verfahren werden wie in den früheren Versuchen. Die schliesslich erhaltene Auflösung wurde nach sehr starkem Verdünnen gekocht, worauf aus ihr ein völlig weissgefärbtes Indiumhydroxyd niederfiel, welches abfiltrirt, ausgewaschen, durch Glühen in Oxyd verwandelt und gewogen wurde. Man erhielt: 0,3296 Gr. Oxyd. Der Verlust beträgt: 0,0018 Gr. = 0,54 % des angewandten Oxydes.

Eine sehr wesentliche Verbesserung des Verfahrens wurde aber bald darin gefunden, dass, bei Anwendung von schwefelsauren Lösungen an Stelle der salzsauren, Cyankalium niemals einen Niederschlag giebt, der sich im Ueberschusse nicht auflöst. Im Gegentheil: ein Niederschlag entsteht gar nicht, sondern man erhält sofort, sobald die Lösung nur alkalisch geworden, eine klare Flüssigkeit, welche das Indium als Doppelcyanid, das Eisen als rothes Blutlaugensalz enthält. Neutralisirt man daher die Lösung vor dem Zusatz von Cyankalium annähernd, so erhält man durch dieses ohne weiteres die gewünschte Auflösung.

I. Versuch. 0,3154 Gr. Indiumoxyd wurden in Schwefelsäure gelöst. Es hinterblieb ein kleiner, weisser Rückstand, welcher abfiltrirt und gewogen wurde. Er wog: 0,0011 Gr. Da er bei näherer Untersuchung sich als schwefelsaures Blei herausstellte, und frei von Kieselsäure war, so war das angewandte Indiumoxyd mit 0,0008 Gr. Bleioxyd verunreinigt gewesen. — Zur Anwendung kamen daher in Wahrheit: 0,3146 Gr. Indiumoxyd.

Es wurde dann eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, bereitet durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Schwefelsäure, der Indiumlösung hinzugefügt; alsdann die Flüssigkeit durch kohlensaures Natrium in der Hitze beinahe neutralisirt und nach dem Erkalten mit Cyankalium bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Es entstand sofort eine rothe, klare

Lösung. Als sie nach dem Verdünnen gekocht wurde, schied sich das Indiumhydroxyd, etwas bräunlich gefärbt durch Zersetzungsproducte der Blausäure, ab. Es wurde, zum ersten Mal bei diesen Versuchen, in Salpetersäure gelöst, und so in gewohnter Weise in Oxyd verwandelt. Es wurde erhalten: 0,3141 Gr. Indiumoxyd. Der Verlust ist: 0,0005 = 0,16% des angewandten Oxydes.

II. Versuch. Es wurden verwendet: 0,2575 Gr. Oxyd. Auch diesmal hinterblieb beim Auflösen in Schwefelsäure ein Rückstand von schwefelsaurem Blei. Er betrug: 0,0037 Gr. oder: 0,0027 Gr. Bleioxyd. Reines Indiumoxyd wurden daher verwendet: 0,2548 Gr.

Das ganze Verfahren war genau, wie im ersten Versuche. Ohne weiteres entstand durch Cyankalium klare Auflösung. Nach starker Verdünnung schied sich das Indiumhydroxyd beim Kochen ganz weiss aus. — Ich erhielt schliesslich: 0,2538 Gr. Indiumoxyd. Der Verlust ist also: 0,0010 Gr., oder: 0,39% des angewandten Indiumoxydes.

Bei jedem der Versuche wurde von dem schliesslich erhaltenen Indiumoxyd eine Probe in Salzsäure gelöst, und die Lösung mit sulfocyansaurem Kalium auf Eisen geprüft. Es trat eine fast unmerkliche Färbung ein, welche, bei der eminenten Empfindlichkeit dieser Reaction, unwägbare Spuren von Eisen andeutet. — Ferner konnte durch den Spectralapparat ein Rückhalt von Alkali in dem Oxyde nicht nachgewiesen werden.

Es ist für die Ausführung dieser Scheidungsmethode nicht nothwendig, krystallisirtes Cyankalium zu verwenden; eine gute Sorte von in Stangen gegossenem diente zu diesen Versuchen. Doch ist nicht jedes Fabrikat dazu brauchbar, da es deren giebt, welche schon mit reinen Eisenlösungen einen Niederschlag geben, der im Ueberschuss sich nicht vollständig auflöst. Vor dem Gebrauche muss man sich natürlich versichern, dass dieser Bedingung entsprochen ist. — Selten findet man aber im Handel ein Präparat, welches ganz frei von Blutlaugensalz wäre. Ist dies nicht der Fall, so ist es nicht mehr möglich, nachdem man aus einer Lösung das Indium entfernt hat, das darin gebliebene Eisen noch zu bestimmen. Man sieht sich in diesem Falle genöthigt, zunächst die beiden Metalloxyde gemeinsam zu wägen, sie dann nach der angege-

benen Methode zu trennen, und hierauf das Indium für sich zu bestimmen. — Oder man müsste sich eine Lösung von Cyankalium eigens aus eisenfreier Kalilauge und Blausäure bereiten. Es ist wohl anzunehmen, dass eine solche zu dem Zwecke sich brauchen lassen wird, obwohl ich directe Versuche darüber nicht angestellt habe.

Die Ausführung der Methode wäre hiernach die folgende: Eisen und Indium werden zunächst gemeinsam gefällt (zur Trennung von anderen Metallen z. B. durch Kochen der neutralen Lösung mit essigsaurem Natrium). Die gemeinsam gewogenen Oxyde werden alsdann in schwefelsaure Lösung übergeführt, was bei Anwesenheit von viel Eisen durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat geschehen muss. Die schwefelsaure Lösung wird hierauf in der Hitze durch Soda annähernd neutralisirt*), und nach dem Erkalten Cyankalium bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Die entstandene rothe Lösung wird auf das neun- bis zehnfache Volumen mit Wasser verdünnt, und zum Sieden erhitzt. Schon durch blosses Stehenlassen der verdünnten Lösung, welche unverdünnt bei gewöhnlicher Temperatur völlig haltbar ist, trübt sich dieselbe. Beim Erwärmen sieht man das Indiumhydroxyd sich in grossen Flocken abscheiden, welche sich beim Kochen zu einem schweren, amorphen, weissen Niederschlage zusammenballen, der sich leicht absetzt und auswaschen lässt. Auf gewöhnliche Weise wird er dann in Oxyd verwandelt und bestimmt. — Sollte, wegen nicht genügender Verdünnung der Lösung vor dem Kochen, der Niederschlag etwas bräunlich gefärbt sein, so rührt dies nur von organischen Substanzen her, welche bei der Verwandlung in Oxyd zerstört werden.

In der Lösung, welche das Eisen vor dem Kochen als rothes Blutlaugensalz enthielt, befindet sich dasselbe nach dem

*) Es ist nothwendig, die Neutralisation in der Siedhitze vorzunehmen, um die frei werdende Kohlensäure stets sofort aus der Flüssigkeit zu entfernen. Andern Falles hält dieselbe nämlich, auch nachdem schon ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zugesetzt worden ist, noch Indium in Lösung. Bei ihrem Verdunsten schlägt sich dieses dann als ein krystallinisches, schwer zersetzbares basisches Salz nieder, welches durch Zusatz von Schwefelsäure dann erst in Lösung gebracht werden kann, sobald durch starkes Eindampfen die Säure eine gewisse Concentration erreicht hat.

Kochen, in Folge der reducirenden Wirkung des überschüssigen Cyankaliums, als gelbes Blutlaugensalz. Man kann es, falls man zur Trennung eisenfreies Cyankalium verwendete, noch bestimmen, nachdem man durch Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure die Cyanverbindungen zerstört hat. In diesem Falle ist natürlich ein vorheriges gemeinsames Bestimmen des Indiums und Eisens überflüssig; man braucht dann nur die gemeinsam gefällten Hydroxyde nach dem Auswaschen in Schwefelsäure aufzulösen, und kann dann direct zur Scheidung schreiten.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.